FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

147. BAND

ERSTES HEFT

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 147 — Heft 1

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Blasius, E., und **A. Czekay,** Beitrag zur colorimetrischen Bestimmung wäßriger Silicatlösungen mit Hilfe der Molybdänblaureaktion. Mit 2 Textabbildungen 1

Becke, F., und **O. Gross,** Eine neue Bestimmungsmethode für Glyoxal . . . 9

Suseela, B., Reduction of Selenious Acid by Hydrazine Sulphate. Volumetric Determination of Selenium 13

Sastri, M. N., und **Ch. Radhakrishnamurti,** Volumetric Determination of Iron by Reduction with Hypophosphite 16

Wagner, F., Über die Anwendbarkeit einer colorimetrischen Platinbestimmung in Platforming-Katalysatoren 18

Jentzsch, D., und **I. Pawlik,** Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. IV. Mitteilung. Belegzahlen für quantitative Trennungen und Beispiele für die Berechnung der Arbeitsbedingungen 20

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

147. BAND

MIT 63 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin • Göttingen • Heidelberg.
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 147. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Banerjee, G., Direct Complexometric Titration of Zirconium with Versene using SPADNS 105

Banerjee, G., Determination of Thorium with β-Hydroxyamino-β-Phenyl Propionic Acid 348

Banerjee, G., Diphenic Acid as an Analytical Reagent-Part 1: Determination of Thorium by direct Weighing Method 404

Banerjee, G., Diphenic Acid as an Analytical Reagent-Part II: Separation of Thorium from Zirconium, Titanium and Iron and their Co-Determinations 409

Becke, F., und **O. Gross,** Eine neue Bestimmungsmethode für Glyoxal. . . 9

Bhaskara Rao, K., und **G. Gopala Rao,** Cerimetric Estimation of Phosphite: Silver Salt Catalysis 274

Bhaskara Rao, K., and **G. Gopala Rao,** Cerimetric Estimation of Hypophosphite: Silver Salt Catalysis 279

Blasius, E., und **A. Czekay,** Beitrag zur colorimetrischen Bestimmung wäßriger Silicatlösungen mit Hilfe der Molybdänblaureaktion. Mit 2 Textabbildungen 1

Böhm, W., Über Kolbenverschlüsse in der Maßanalyse. Mit 1 Textabbildung 415

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat,** Application of the Two Stage Ascorbic Acide-Iodate Titration to the Determination of Iodine and Iodide. . . 271

Flaschka, H., und **R. Püschel,** Die komplexometrische Titration von Nickel neben Kobalt und einigen anderen Metallen 354

Fuchs, W., und **W. Quadt,** Über eine neue coulometrische Zelle. Mit 5 Textabbildungen 184

Gagliardi, E., und **W. Haas,** Colorimetrische Chromatbestimmung mit Orthoaminophenyl-dithiocarbaminsäure. Mit 4 Textabbildungen 321

Gopala Rao, G., and **V. Narayana Rao,** Ascorbic Acid as a Reducing Agent in Quantitative Analysis. Part I. With 2 figures in the text. 338

Hirsjärvi, V. P., Über die Rohfaserbestimmung. III. 81

Hirsjärvi, V., P., Über die Rohfaserbestimmung. IV. 86

Jentzsch, D., und **I. Pawlik,** Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. IV. Mitteilung. Belegzahlen für quantitative Trennungen und Beispiele für die Berechnung der Arbeitsbedingungen 20

Kautsky, H., G. Fritz, H. P. Siebel und **D. Siebel,** Eine quantitative Methode zur Bestimmung flüchtiger und gasförmiger siliciumorganischer Verbindungen. Mit 3 Textabbildungen 327

Kovařík, M., und **V. Vinš,** Die Bestimmung von Kupferspuren in Wässern. Mit 2 Textabbildungen. 401

Lounamaa, K., Die Bestimmung kleiner Mengen Thallium in Blei. Extraktion des Thallium(III)-chlorids mit Isopropyläther. 196

Noddack, W., G. Eckert und **K. Riedel,** Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 1. Mitteilung: Bestimmung des Magnesiums 417

Panduranga Rao, V., B. V. S. R. Murty and **G. Gopala Rao,** Volumetric Estimation of Uranium—Part I, with Potassium Dichromate. Using N-Phenyl Anthranilic Acid as Inside Indicator. 99

Seite

Panduranga, Rao, V., B. V. S. R. Murty and **G. Gopala Rao,** Volumetric Estimation of Uranium—Part II, with Sodium Vanadate as Reagent . . . 161

Sastri, M. N., and **Ch. Radhakrishnamurti,** Volumetric Determination of Iron by Reduction with Hypophosphite 16

Schulte, K. E., und **H. M. Krüger,** Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Capsaicin in Drogen. Mit 3 Textabbildungen 266

Sommer, G., Studien zur anorganischen Papierchromatographie. 1. Mitt. Die Wanderungsverhältnisse der Kationen bei der Papierchromatographie unter verschiedenen Bedingungen. Mit 8 Textabbildungen 241

Suseela, B., Reduction of Selenious Acid by Hydrazine Sulphate. Volumetric Determination of Selenium 13

Suter, R., R. Delley und **R. Meyer,** Analysenmethoden einiger neuer Schädlingsbekämpfungsmittel. Mit 1 Textabbildung 173

Ulbricht, H., Der Luftauftrieb bei Balkenwaagen mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen. — Ergänzung 111

Wagner, F., Über die Anwendbarkeit einer colorimetrischen Platinbestimmung in Platforming-Katalysatoren 18

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Literatur (G. Charlot, D. Bézier und R. Gauguin; A. Schleicher; J. M. Odekerken; R. Mavrodineanu, H. Boiteux; Ch. Wunderly; G. Schwarzenbach; G. W. Ewing; P. Delahay; H. Lux; G. Jander und H. Wendt; R. E. Dood und P. L. Robinson; A. Eucken und R. Suhrmann; W. Hückel). 23

Spektralanalyse (A. K. Rusanov und V. M. Alekseeva; A. Rodríguez-Pérez; F. A. Pohl; F. A. Pohl; L. Erdey und E. Gegus) 27

Flammenphotometrie (L. Pickenhain). Mit 1 Textabbildung 28

Polarographie (W. van Tongeren; K. Schwabe; W. H. Jura; P. A. Giguère und D. Lamontagne; A. A. Vlček). Mit 1 Textabbildung 29

Coulometrische Titrationen (C. N. Reilley; N. Bett, W. Nock und G. Morris; D. D. de Ford, C. J. Johns und J. N. Pitts; G. Knowles und G. F. Lowden). Mit 1 Textabbildung 30

Elektrometrische Titrationen (A. R. Tourky, I. M. Issa und H. Khalifa; P. L. Allen und A. Hickling; G. J. Janz und H. Taniguchi; E. Bishop; E. Bishop; R. A. Glenn; J. S. Fritz; K. Engelthaler; Gy. Paczolay; H. V. Malmstadt und E. R. Fett; C. F. Tubbs; C. W. Pifer, E. G. Wollish und M. Schmall; A. Frisque und V. W. Meloche; J. S. Fritz und M. O. Fulda; F. Sierra und O. Carpena). Mit 2 Textabbildungen 31

Potentiometrische Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten und von kleinsten katalytisch wirksamen Stoffmengen (F. L. Hahn; F. L. Hahn; F. L. Hahn und G. Leimbach) 36

Gegen Alkali unempfindliche Gläser für die Herstellung von Glaselektroden (B. Lengyel, B. Csákvári, F. Till und Z. Boksay; G. A. Perley) 36

Einfache Meßanordnung zur elektrometrischen Bestimmung von p_H-Werten mittels Glaselektroden (H. Reuther) 37

Fehler bei p_H-Messungen (G. E. Livingston) 37

Anwendung der Polarisationskurven in der analytischen Chemie (R. Gauguin; R. Gauguin und Mitarb.; J. Coursier; J. Coursier; R. Gauguin und Mitarb.; G. Duyckaerts). Mit 1 Textabbildung 37

Säulenchromatographie (J. Kahan; K. Schlögl und A. Siegel; L. M. Kay und K. N. Trueblood; R. M. Bock und N.-S. Ling; C.-H. de Verdier und C. I. Sjöberg; A. I. James, A. J. P. Martin und S. S. Randall; D. W. Bannister, C. S. G. Phillips und R. J. P. Williams; G. Cetini und F. Ricca; M. Milone, G. Cetini und F. Ricca). Mit 2 Textabbildungen 39

Seite
Schema für die qualitative Halbmikroanalyse (H. Holness und K. R. Lawrence; G. Ackermann) 42
Neue Methode zur qualitativen Analyse der Anionen (Ch. Malen und P. Bévillard) 43
Systematik der anorganischen Kationen und Anionen (K. B. Jacimirskij; K. B. Jacimirskij) 45
Trennung und Nachweis von Elementen durch Elektrolyse im Ultramikromaßstab (I. P. Alimarin und M. N. Petrikova). Mit 3 Textabbildungen. 45
Trennung von anorganischen Substanzen (B. Sansoni) 48
Trennung und Identifizierung der Elemente der H_2S-Gruppe (P. Blanc und J. Racine) 49
Trennung und Nachweis von Kationen (M. Antelman) 49
Reduktion von Morin als orientierende Reaktion in der qualitativen Analyse (Gy. Almássy) 49
Mischungen von Trockenreagentien (E. Dannenberg; E. Dannenberg) . . . 50
Photometrische Titrationen (A. L. Underwood; R. F. Goddu und D. N. Hume; C. E. Bricker und P. B. Sweetser) 50
Kryoskopische Titrationen (M. Usanovič, T. Sumarokowa und Ju. Nevskaja) 51
Darstellung von Schwefelsäurestandardlösungen (R. E. Essery) 51
Gesättigte Lösungen zur Herstellung von Standardlösungen (E. M. Gálvez-Languarta) 51
Eichung einer Salzsäure-Standardlösung durch Coulometrie bei konstantem Strom (J. Badoz-Lambling) 52
Konduktometrische Standardisierung von Lösungen zweiwertiger Metall-Ionen (J. L. Hall, J. A. Gibson jr., P. R. Wilkinson und H. O. Phillips) 52
Direkte Titerstellung von Titan(III)-salzlösungen (E. Polidori; J. J. Lamond) 52
Verwendung von fünfwertigem Wolfram als reduzierendem Titranten (A. R. Tourky, I. M. Issa und A. M. Amin; A. R. Tourky, M. Y. Farah und H. K. el Shamy) 53
Erfahrungen mit der Chromometrie (J. Slavik) 53
Anwendungen der Komplexone in der analytischen Chemie (G. Bergshoeff) 54
Komplexometrische Titrationen mit Eriochromschwarz T als Indicator (R. Přibil; R. Přibil) 54
Titrationen in nichtwäßrigen Lösungen (C. N. Reilley und B. Schweizer; C. E. Bricker und P. B. Sweetser) 54
Indicatoren (M. Greene; S. G. Simpson; S. N. Bhattacharya und A. Ghose; S. N. Bhattacharya und A. Ghose; F. Kenny; F. Kenny und R. B. Kurtz; F. Kenny und R. B. Kurtz; G. Brunisholz; G. Brunisholz und J. Michod; W. D. Nordling; J. L. Lambert; J. L. Lambert) 55
Verteilungskoeffizienten von Kupfer(II)-dithizonaten zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff (R. W. Geiger und E. B. Sandell) 56
Potentiometrische Bestimmung von KJ, KJO, KCN, Methanol, Glycerin, Phenol und Salicylsäure (B. Singh, A. Singh und G. Singh; J. Holluta; O. Sackur und W. Tägener; H. Stamm; Heredia) 57
α-Phenyl-β-oxypropionsäure (Tropasäure) als Reagens (A. Waksmundzki und S. Pęksa) 57
Reaktionen des bis-Amidoxims der Bersteinsäure (M. Kuraš und E. Růžička) 58
Analytische Bedeutung der Kojisäure (A. Okáč, L. Sommer und G. Rády; M. L. Moss und M. G. Mellon) 58
Bestimmung sehr verdünnter Farbstofflösungen (S. Končar-Djurdjević und S. Joksimović-Tjapkin; R. Harris und A. N. Wick) 58
Neuer Extraktionsapparat (M. Saulnier). Mit 1 Textabbildung 59
Mikrochemische Apparate (A. Steyermark, H. K. Alber, V. A. Aluise, E. W. D. Huffman, E. L. Jolley, J. A. Kuck, J. J. Moran, C. L. Ogg und C. O. Willits) 59
Schmelzpunktbestimmung von hygroskopischen Substanzen (A. Sekera und J. Pokorný). Mit 1 Textabbildung 59
Die Eignung des Koflerschen Mikroheiztisches (O. Rizzolli) 60

Seite

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur (Chemikerausschuß der GDMB) 61
Laufend automatisch registrierte Bestimmung von Sauerstoff in Gasen (T. B. Larchar sen. und M. Czuha jr.; H. A. Laitinen, T. Higuchi und M. Czuha jr.). Mit 1 Textabbildung 61
Wasser (R. Leroy; C. Portner; G. F. Hüttig; G. Calsow; L. N. Gard und R. C. Butler; A. Caldas) 62
Empfindliche Bestimmung kleiner Mengen Wasserstoffperoxyd (F. Patti und P. Bonet-Maury) 63
Bestimmung der Peroxydischwefelsäure neben Wasserstoffperoxyd (E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler; E. Schulek und E. Pungor; E. Schulek, J. Trompler und E. Pungor, E. Pungor, E. Schulek und J. Trompler; E. Pungor, E. Schulek und J. Trompler; E. Pungor, E. Schulek und J. Trompler; E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler; E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler) 64
Alkalimetalle (C. F. Forster; R. F. Muraca, H. E. Collier, J. B. Bonsack und E. S. Jacobs; W. Rüdorff und H. Zannier; W. Rüdorff und H. Zannier; A. F. Jevinš und E. Ju. Gudriniece; W. Rüdorff und H. Zannier; C. Rud; T. Barnabas, M. G. Badve und J. Barnabas) 66
Kupfer (F. Burriel-Martí und C. Barcia-Goyanes; C. Duval; J. Bernal-Nievas und L. Serrano-Berges; V. Suk, M. Malát und A. Jeníčková; M. Malát, V. Suk und O. Ryba; V. Suk, M. Malát und O. Ryba; M. Malát, V. Suk und A. Jeníčková) 69
Polarographische Bestimmung von Kupfer und Eisen(III) (J. Doležal und P. Hofmann; J. Doležal und Mitarb.) 70
Ascorbinimetrisches Silberbestimmungsverfahren (L. Erdey und L. Buzás; L. Erdey und A. Bodor; H. Flaschka) 70
Magnesium (F. Achenza; J. A. Mitchell; P. Schachtschabel und H. Isermeyer; O. Glemser und W. Dautzenberg; H. A. J. Pieters, W. J. Hanssen und J. J. Geurts; H. Y. Young und R. F. Gill; R. F. Muraca und M. T. Reitz) 71
Calcium (D. N. Ivanov; J. A. Brabson und W. D. Wilhide; J. A. Brabson und W. D. Wilhide; J. A. Brabson und W. D. Wilhide; L. Leyton; L. Leyton; L. Erdey und L. Jankovits; H. Mackereth; L. Erdey und L. Jankovits) 73
Bestimmung von Barium (A. H. A. Heyn und E. Schupak; P. J. Elving und R. E. van Atta; W. F. Wagner und J. A. Wuellner) 75
Zink (J. J. Lingane und A. M. Hartley; J. J. Lingane; A. Bryson und S. Lenzer-Lowy; A. Bryson und S. Lenzer-Lowy; Ch. C. Miller und J. A. Hunter; G. E. Moore und K. A. Kraus) 76
Cadmium (N. Evcim und L. A. Reber; H. Freiser; J. L. Walter und H. Freiser) 78
Bestimmung von Quecksilber (I. Ubaldini und F. Capizzi Maitan; G. Spacu und M. Kuráš) 78
Bor (C. M. P. Wirth; C. D. West; R. Fernández-Cellini und F. Alvarez-Gonzáles; D. Dickinson; G. Martin; J. H. Yoe und R. L. Grob) 79
Bestimmung der verschiedenen Formen von Quarz (A. Liberti und G. Colotti; H. P. Klug) 80
Aluminium (I. Sajó; Z. G. Szabó und M. T. Beck) 112
Seltene Erden (G. Wirts; V. A. Fassel und R. H. Heidel; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und H. M. Stevens; M. Lederer; E. L. Durrum). Mit 1 Textabbildung 113
Polarographische Bestimmung von dreiwertigem Thallium (G. W. Smith und F. Nelson) 115
Analyse von Silicaten (W. Geilmann, Waltraud Geilmann und O. Heidrich; W. Pukall; W. Geilmann und A. Gänssle; M. Šimek; C. L. Ford; H. J. Cluley; W. Geilmann und H. Jenemann) 115

Seite
Nachweis kleiner Germaniummengen (N. Appala Raju und G. Gopala Rao; C. E. White und M. H. Neustadt; N. Appala Raju und G. Gopala Rao) . . 119
Bromometrische Zinnbestimmung (A. I. Portnov; J. S. Knapper, K. A. Craig und G. C. Chandlee; A. I. Portnov) 119
Blei (J. O. Hibbits und S. S. Cooper) 120
Titan (I. Sajó) 120
Zirkonium (J. S. Fritz und M. O. Fulda; G. W. Leonard jr., D. E. Sellers und L. E. Swim) 120
Thoriumbestimmung (M. M. Tillu und V. T. Athavale; M. M. Tillu und V. T. Athavale) 121
Fällung der Oxinate von Thorium, Lanthan und Cer (N. Eswaranarayana und Bh. S. V. Raghava Rao; F. Hecht und W. Reich-Rohrwig; F. J. Frere; N. D. Fritz) 122
Ammoniak (D. R. Norton und Ch. K. Mann; E. Hjelt; N. H. Furman und D. R. Norton) 123
Bestimmung von Mikromengen salpetriger Säure (M. Yamagishi und M. Yokoo) 123
Phosphat (E. Bakács-Polgár; A. Margara; L. Erdey, V. Fleps und E. Bodor; V. Fleps, B. Simó und L. Erdey; F. L. Schaffer, J. Fong und P. L. Kirk). Mit 1 Textabbildung 123
Arsen (H. R. Olivier; M. le Peintre; H. W. Berkhout und G. H. Jongen; G. B. Šachtinskij; M. A. de Sesa und L. B. Rogers) 125
Photometrische Bestimmung von Antimonspuren mit Rhodamin B nach vorangegangener Sulfidfällung (H. Onishi und E. B. Sandell) 127
Wismut (J. K. Carlton und W. C. Bradbury; W. Nielsch und G. Böltz; J. A. Dean und S. A. Reynolds) 128
Spektralphotometrische Bestimmung von Vanadium in Erzen, Gesteinen und Mineralien (I. M. Gottlieb, J. F. Hazel und W. M. McNabb) 129
Niob (G. Norwitz und M. Codell; W. J. Campbell und H. F. Carl; H. G. Hicks und R. S. Gilbert; P. C. Stevenson und H. G. Hicks) 130
Sulfat (R. A. Whiteker und E. H. Swift; R. E. Keller und R. H. Munch) . . . 131
Selen (J. Michal und J. Zýka; J. Michal und J. Zýka) 133
Tellur (I. M. Issa und S. A. Awad; A. M. Amin, I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa, R. M. Issa und A. A. Abdul Azim; I. M. Issa und S. A. Awad) . 133
Chrom (P. D. Malhotra; E. Schulek und M. Szakács) 134
Polarographische Bestimmung von Wolfram in Mineralen (L. E. Reichen) . . 134
Uran (A. R. Main; G. S. Deshmukh und M. K. Joshi; B. Glasmann; G. S. Deshmukh und B. R. Sant; M. T. Beck und E. Hantos; T. Arden, F. H. Burstall und R. P. Linstead; A. Weiss, S. Fallab und H. Erlenmeyer; M. M. Tillu; D. I. Legge; M. Šušić, I. Gal und E. Cuker; J. A. S. Adams und W. J. Maeck; J. H. Yoe, F. Will und R. A. Black) 134
Plutonium (M. R. Cowan und J. K. Foreman; M. A. Rollier) 137
Halogene (M. T. Beck; Z. G. Szabó und M. T. Beck; G. Müller und A. Detter; O. E. Sass und F. Bertram; W. H. Weihe; G. H. Osborn; C. Mahr und H. Otterbein; C. Mahr und H. Otterbein; J. Jaskowsky; S. Škramovský, Z. Tauer und J. Novotný; W. C. Bray; J. H. van der Meulen; L. Szekeres) 138
Nachweis und colorimetrische Bestimmung geringer Manganmengen (Gy. Almássy und I. Dezső) 141
Eisen (W. M. MacNevin und M. L. Dunton; W. Nielsch und G. Böltz; G. Schwarzenbach und J. Heller; L. Erdey und F. Szabadváry; L. Erdey und A. Bodor; I. L. Teodorovič und B. V. Rachimova) 141
Kobalt, Nickel (S. K. Yasuda und J. L. Lambert; W. F. Harris und T. R. Sweet; W. F. Harris und T. R. Sweet; E. Trepka-Bloch; F. Čůta, Z. Ksandr und M. Hejtmánek; E. M. Goldstein; W. R. Schoeller; J. Doležal und P. Hofmann; J. Doležal und P. Hofmann; G. E. Moore und K. A. Kraus) 142
Platinmetalle (I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und R. P. Agarwal; J. G. Fraser und F. E. Beamish; F. E. Beamish u. Mitarb.; W. Nielsch; Á. Bardócz und F. Varsányi) 145

Seite

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Apparatur zur Veraschung auf nassem Wege (J. Pien) 147
Kohlenstoff, Wasserstoff (K. Hozumi und K. Imaeda; D. D. van Slyke und J. J. Folch; G. D. Michaelis, S. Margen, G. Liebert und L. W. Kinsell; N. Baker, H. Feinberg und R. Hill; J. Katz, S. Abraham und N. Baker; O. L. Osburn und L. H. Werkman; A. Johansson; C. K. Cross und G. F. Wright; V. Kohlschütter und K. A. Hofmann; A. Friedrich; M. O. Koršun, E. A. Terenteva und V. A. Klimova). Mit 3 Textabbildungen 147
Stickstoff (G. Kainz und F. Schöller; J. R. Polley; B. Lubochinsky und J.-P. Zalta; F. E. Crane jr. und R. M. Fuoss) 151
Gleichzeitige Bestimmung von Phosphor und Stickstoff in biologischem Material (S. P. Damle und P. S. Krishnan) 153
Mikrobestimmung von Silicium oder von Phosphor in einem Arbeitsgang (V. A. Klimova, M. O. Koršun und E. G. Bereznickaja; M. O. Koršun und V. A. Klimova) 153
Blindwerte bei der Sauerstoffbestimmung (A. F. Colson) 154
Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen (N. Iritani und Y. Tanaka) 154

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Verwendung der scheinbaren Dissoziationskonstanten in der qualitativen organischen Analyse (T. V. Parke und W. W. Davis) 154
Bestimmung der Dissoziationskonstanten organischer Verbindungen (J. M. Vandenbelt, C. Henrich und S. G. van den Berg; T. V. Parke und W. W. Davis; E. E. Sager, M. R. Schooley, A. S. Carr und S. F. Acree) 154
Überblick über die Polarographie organischer Verbindungen (F. Freese) . . . 155
Alkalimetrische Bestimmung der Sulfate organischer Basen in nichtwäßriger Lösung (J.-A. Gautier und F. Pellerin) 155
Apparatur für die mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen (E. Wiesenberger; K. Freudenberg und M. Harder; K. Freudenberg und E. Weber). Mit 1 Textabbildung 155
UR-absorptiometrische Bestimmung olefinischer, funktioneller Gruppen (E. L. Saier, A. Pozefsky und N. D. Coggeshall) 157
2-Brom-2-nitroindandion-1,3 als Reagens (G. Vamag) 157
Analyse geringer Äthylenmengen (A. Shepp und K. O. Kutschke) 158
Bestimmung der aliphatischen Alkohole durch UV-Spektrophotometrie (S. A. Ščukarev, S. N. Andreev und I. A. Ostrovskaja; W. H. Thomson und C. H. Purkis; G. W. Goodeve) 158
„Indicator-chromatographische" Analysenmethode für (qualitativ bekannte) organische Mischungen (H. S. Knight und S. Groennings; D. W. Criddle und R. L. le Tourneau) 159
Bestimmung primärer, sekundärer und tertiärer aliphatischer oder aromatischer Amine (J. R. Clark und S. M. Wang) 159
Polarographische Bestimmung von Aryl- und Arylalkyl-phosphoniumsalzen (E. L. Colichman; C. K. Ingold, F. R. Shaw und I. Wilson; H. H. Willard, L. R. Perkins und F. F. Blicke) 159
Qualitative Analyse siliciumorganischer Verbindungen (A. P. Kreškov, Ju. Ja. Michajlenko und G. F. Jakimovič) 160
Papierchromatographie der Dinitrophenylhydrazone ungesättigter aliphatischer Aldehyde (D. A. Forss, E. A. Dunston und W. Stark; F. E. Huelin; D. F. Meigh) 160
Bestimmung von vicinalen Glykolgruppen (J. S. Dixon und D. Lipkin; E. A. Adelberg) 199
Bestimmung von 1,2-Propylenglykol in Äthylenglykol (I. M. Baumel) . . . 199
Bestimmung von Acrylnitril (A. P. Terent'ev, P. F. Buckus und V. G. Jašunskij) 200

Seite
Analysenschema für gewöhnliche organische Säuren (R. T. Wendland und D. H. Wheeler) 200
Oxydation organischer Säuren mit überschüssigem Cer(IV)-sulfat (N. N. Sharma und R. C. Mehrotra; N. N. Sharma und R. C. Mehrotra) 201
Papierchromatographie organischer Säuren (F. Smith und D. Spriestersbach) 201
Fettsäuren (A. Holasek und K. Winsauer; A. Holasek und M. G. Ibrahim; A. Holasek und F. Sadek; A. Holasek und M. G. Ibrahim; R. M. Ikeda, A. D. Webb und R. E. Kepner; A. Angeli; S. Bergström und K. Pääbo; V. Kobrle und R. Zahradník; P. Savary; J. Moretti und J. Polonovski; A. J. G. Barnett und D. K. Smith; W. M. L. Crombie, R. Comber und S. G. Boatman; G. A. Howard und A. J. P. Martin; A. S. Perlin; L. Ahlen und O. Samuelson; F. Auerbach und H. Zeglin; D. Köszegi und J. Simonyi; F. Kögl und J. J. Postowsky) 202
Bestimmung von Milchsäure mit Cer(IV)-sulfat (J. J. Gordon und J. H. Quastel; S. R. Elsden und Q. H. Gibson; C. Long) 207
Polarographische Bestimmung von Oxalsäure in kleinsten Mengen (G. F. Reynolds und R. C. Smart) 208
Polarographische Bestimmung von Fumarsäure und Maleinsäure (P. J. Elving, A. J. Martin und I. Rosenthal; P. J. Elving und I. Rosenthal) . . . 208
Bestimmung organischer Thiocyanate (A. N. Pantschenko und G. S. Smirnow; K. Takiura und Y. Takino; K. Takiura, Y. Takino und O. Kondo) . 208
Reaktion von Schiffschem Reagens mit Acetaldehyd (S. N. Bhattacharya; W. C. Tobie) 209
Aminosäuren (S. N. Bhattacharya; S. N. Bhattacharya und A. Ghose; D. R. Norton und N. H. Furman; D. R. Norton und C. K. Mann; E. C. Cocking und E. W. Yemm; W. Troll und R. K. Cannan; W. Kellner, H. Hellmuth und H. Martin; M. T. Beck und P. Ébrey; G. Zimmermann; M. Frankel; H. ven Horst und Y. Carstens; K. V. Giri, K. V. S. Krishnamurthy und Venkitasubrmanian; R. A. Clayton und F. M. Strong; R. J. Block, R. le Strange und G. Zweig; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; E. Kawerau und Th. Wieland; L. B. Rockland und J. C. Underwood; A. L. Levy; F. Sanger; G. Biserte und R. Osteux; T. Deutsch; H. Iwainsky; E. F. McFarren; G. Zimmermann; H. Jatzkewitz und N.-D. Tam; K. V. Giri und N. A. N. Rao; H. Hellmann; H. Wiele und N. Gerlich; E. Schram, S. Moore und E. J. Bigwood; S. Moore und W. H. Stein; L. C. Craig, J. D. Gregory und W. Hausmann; S. Moore und W. H. Stein; I. Korpáczy; M. X. Sullivan und T. E. McCarthy; A. A. Albanese, I. E. Frankston und V. Irby; F. Micheel und B. Schleppinghoff; K. Schlögl und E. Wawersich; S. B. Koritz und Ph. P. Cohen; A. Berger, M. Sela und E. Katchalski; H. Winter; G. Klein und H. Linser; K. Brecht und H. Grundmann; R. Krüger; F. Sanger) 210
Fluorimetrische Bestimmung von Säuren mit mehreren Carboxylgruppen Ch. E. Frohman und J. M. Orten) 218
Bestimmung von Aconitsäure (V. S. Pansare und D. Subba Rao; E. J. Roberts und J. A. Ambler) 218
Oxydation von Kohlenhydraten mit Perjodat (J. C. P. Schwarz) 218
Mikrobestimmung von reduzierend wirkenden Zuckern (M. Yamagishi und M. Yokoo) 219
Bestimmung von Hexosezuckern in Gegenwart von Pentosen mit Hilfe des Anthronreagenses (R. Johanson) 219
Spektralphotometrische Bestimmung von Glucose in Gegenwart von Fructose mit Natriumchlorit (F. Stitt, S. Friedlander, H. J. Lewis und F. E. Young) 219
Papierelektrophorese von O-Methylderivaten der α-Fructose (R. Consden und W. M. Stanier; R. Dedonder; D. J. Bell und D. H. Northcote; W. E. A. Mitchell) 220
Colorimetrische Bestimmung von Fructose-6-phosphat und Frustoce-1,6-diphosphat (J. H. Roe und N. M. Papadopoulos; J. H. Roe) 220

Seite
Bestimmung von Mono- und Diacetonsorbose nebeneinander (T. I. Temnikova und V. V. Skljarova) 221
Papierchromatographische Bestimmung von reduzierenden Oligosacchariden (W. H. Wadman, G. J. Thomas und A. B. Pardee; R. J. Bayly und E. J. Bourne) 221
Nachweis nichtreduzierender Glucoside und anderer Kohlenhydratverbindungen (J. A. Cifonelli und F. Smith) 222
Nachweis und Trennung von Scillirosid und seinem Aglucon Scillirosidin (F. Dybing, O. Dybing und K. Br. Jensen; K. Br. Jensen) 222
Nachweis und Bestimmung von aromatischen Nitroverbindungen (E. Wolthuis, S. Kolk und L. Schaap) 223
Identifizierung von Phenolen durch Rundfilterpapierchromatographie (J. Barnabas) 224
Mikroanalyse von Phenolen (B. T. Commins und R. L. Cooper; R. L. Cooper) 224
Bestimmung von Guajacol neben großen Mengen Brenzcatechin (D. H. Rosenblatt, M. M. Demek und J. Epstein) 224
Papierchromatographische Trennung der Naphtholsulfonsäuren (J. Latinák; J. Latinák) 225
Identifizierung von Nitrophenolen in Form ihrer Aryloxyessigsäuren (J. Grundy; C. Kym) 225
Identifizierung aromatischer Amine (J. Bertetti; J. Bertetti) 226
Papierchromatographisches Verhalten von 45 aromatischen Aminen (J. Bertetti; J. Bertetti) 226
Farbreaktionen einiger mercurierter Arylamine mit Nitriten (I. M. Korenman und A. A. Beljakov) 227
Potentiometrische Titration aromatischer Amine und Phenole (A. Singh) . . 227
Reinheitsprüfung der Naphthylaminsulfonsäuren (J. Latinák) 228
Volumetrische Bestimmung von Diazoverbindungen (L. Nicolas, P. Lampel und J. Planté) 228
Papierchromatographische Trennung von cis- und trans-Azobenzol (M. Frankel und R. Wolovsky) 229
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Hydrazobenzol (M. Večeřa und J. Petránek; M. Večeřa) 229
Polarographisches Verhalten einiger aryl-aliphatischer Ketone (C. Calzolari) 229
Reinheitsprüfung von Sulfophthaleinfarbstoffen (G. T. Franglen) 230
UV-absorptiometrische Bestimmung von 5-Oxymethylfurfurol (J. H. Turner, P. A. Rebers, P. L. Barrick und R. H. Cotton) 230
Acidimetrisches Bestimmungsverfahren alkylsubstituierter 1-Methyl-4-piperidone (A. K. Ruženceva und T. D. Pervačeva) 231
Reinheitsbestimmung von Murexid (J. H. Moser und M. B. Williams) . . . 231
Polarographie des Chinins (J. Bartek, M. Černoch und F. Šantavý) 232

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Mikrojodbestimmung in jodiertem Kochsalz (H. Furrer und M. Staub; L. W. Winkler) 232
Auswertung von Lebensmittelanalysen (A. Zeisset) 232
Auswertung chemischer Befunde der Lebensmittelüberwachung (K. G. Bergner) 233
Kaliumpermanganat als Reagens bei der Reinheitsprüfung von Essigsäure (Speiseessig) (D. Schenk) 233
Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes von Speiseeis durch Luminescenzanalyse (J. Kottász) 233
Vergleichende Untersuchungen an Kindernährmitteln (H. Hadorn; H. Hadorn) 233
Bestimmung von geringen Mengen SO_2 in Lebensmitteln (J. Penasse und H. Cheftel). Mit 1 Textabbildung 234

Seite
Nachweis von künstlichen Lebensmittelfarbstoffen (J. Eisenbrand) 234
Bestimmung von DDT in Spritzrückständen an Obst (W. Fischer; M. S. Schechter und H. L. Haller; M. S. Schechter und I. Hornstein; H. Zeumer und K. Neuhaus; P. R. Averell und M. V. Norris; H. Zeumer und W. Fischer) 235
Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten (W. F. Newhall, E. J. Elvin und L. R. Knodel; L. R. Knodel und E. J. Elvin) 235
Nachweis und Bestimmung von Acrolein in alkoholischen Flüssigkeiten (L. Rosenthaler und G. Vegezzi) 235
Flammenphotometrische Bestimmung von Na, K, Mg und Ca in Weinen (M. J. Pro und A. P. Mathers) 236
Bestimmung kleiner Eisenmengen in Wein und Fruchtsäften (L. Deibner und H. Bonzigues; B. Beneze) 236
Inversionsgeschwindigkeit bei Rohrzuckerzusatz in Wein (P. Böhringer) . . 237
Nachweis von Zimtaldehyd in Dessertweinen und weinhaltigen Getränken (H. Grohmann und F. H. Mühlberger) 237
Nachweis der künstlichen Farbstoffe in Wein (E. Portal und J. Bonastre; G. Séris) 237
Nachweis von Antiseptica und Antibiotica im Flaschenbier (D. A. A. Mossel; L. J. Wickerham) 238
Bestimmung der organischen Säuren in Konfitüren (R.-I. Cheftel; R.-I. Cheftel, R. Munier und M. Macheboeuf) 238
Analytik und die Bewertung der Pektinstoffe (K. Täufel und G. Feldmann; H. Lüers; F. Höppler) 239
Volumetrische Bestimmung von Pektin als Calciumpektinat (R. Holt) . . . 239
Bestimmung von Wasser in Getreidekörnern (F. S. Warren und F. Dimmock; Colemann und Boerner) 240
Nachweis von pflanzlichen Fetten und Ölen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe (H. Hadorn und R. Jungkunz) 240
Fettbestimmung in Kindermehlen (R. Lehner und A. Estoppey) 283
Bestimmung des Gehaltes von Speisefetten und -ölen an Unverseifbarem und Gesamtsterinen (H. Hadorn und R. Jungkunz; H. Hadorn und R. Jungkunz; H. Hadorn und R. Jungkunz) 283
Nachweis von Verfälschungen der Butter mit pflanzlichen Ölen (J. H. Mahon und R. A. Chapman) 284
Butterstecher 284
Quantitative Bestimmung von Eigelb in Margarine (E. Becker und W. Clemens) 285
Nachweis und ungefähre quantitative Bestimmung der Antioxydantien in Speisefetten und Ölen (F. Wenger) 285
Polarographie von Antioxydantien in Fetten (J. Baltes) 285
Peroxydasetest in Milch 286
Bestimmung von Lactose in Milchen (I. Saenz Lascano Ruiz) 286
Refraktometrische Bestimmungsmethode von Casein in Milch (R. Schober, W. Christ und W. Niclaus; J. G. Brereton und P. F. Sharp) 287
Nachweis von Konservierungsmitteln in Schmelzkäse (H. Mair-Waldburg und W. Sturm; E. Bremanis) 288
Bestimmung der Aminosäuren in „Gammelost" (A. Bae. Svendsen und A. Jermstad; S. Funder) 289
Bestimmung der Alterung von Fischen (H. Truttwin; H. Truttwin) 289
Bestimmung von Fumar-, Äpfel- und Bernsteinsäure in Gärlösungen (N. Lemjakov) 290
Bestimmung von Fremdfett in Kakaoerzeugnissen (A. Purr; A. Purr; F. Emich; G. Gorbach) 290
Papierchromatographisches Verhalten und Nachweis von Phenolkörpern im schwarzen Tee (R. A. Cartwright und E. A. H. Roberts; Swain; Kirby, Knowles und White; Y. Oshima, T. Nakabayashi und S. Ishibashi) . . . 291
Vitamine (K.-H. Wagner, G. Linden und A. Stumpf; J. Knop; J. Brüggemann, W. Krauss und J. Tiews; F. Čúta und J. Čelikovský; A. E. Sobel

Seite

und H. Werbin; K. H. Coward, F. J. Dyer, R. A. Morton und J. H. Gaddam; L. Rosner und H. Kan; J. Boldingh und J. Drost; E. Rice, E. Primm und A. Coombes; S. R. Ames, A. H. Risley und Ph. L. Harris; J. B. Wilkie und S. W. Jones; J. B. Wilkie und S. W. Jones; S. R. Ames und Ph. L. Harris; H. Kaunitz, C. A. Slanetz und R. E. Johnson; F. J. Bandelin und J. V. Tuschhoff; R. Pleticha; N. Siliprandi, D. Siliprandi und H. Lis; P. Flodin und J. Porath; A. Pusztai; F. A. Bacher, A. E. Boley und C. E. Shonk; K. G. Shenoy und G. B. Ramasarma; H. Sommer; K. Iwamoto und J. Hayashi; A. Crema; T. Marx; W. K. Schwarze und E. Günther; M. Schmall, C. W. Pifer und E. G. Wollish; M. Schmall, C. W. Pifer, E. G. Wollish, R. Duschinsky und H. Gainer; M. Ulmann; B. Bencze; M. Furter und R. E. Meyer; B. Bencze; J. R. Edisbury, J. Gillow und R. J. Taylor; D. T. Ewing, T. D. Schlabach, M. J. Powell, J. W. Vaitkus und O. D. Bird; D. T. Ewing, M. J. Powell, R. A. Brown und A. D. Emmett; A. R. Rogers; J. B. de Witt und M. X. Sullivan; J. P. Green und H. Dam; A. Liberti und C. Biondi). Mit 1 Textabbildung 291

Oxydationsmethode zur Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen und Drogen (H. Hadorn, R. Jungkunz und K. W. Biefer; C. Zäch; J. Wurziger) 303

Bestimmung der Farbkomponenten in Gewürzpaprika (H. V. Shuster und E. E. Lockhardt) 303

Bestimmung von Vanillin in Vanilleextrakten (A. Maurel; A. Maurel und S. Lalement) 304

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur (K. Winnacker und E. Weingaertner; F. A. Henglein; Gugger, Heering, H. Müller, Prahl, Schildt, Volkmann und Weber; S. J. Johnstone; F. Peisl; W. Gelbke, P. Geselle, H. Matzke) 304

Atmosphärische Luft (V. Tomberg; D. V. Sinkinson; P. M. Sadovskij; E. A. Peregud und N. P. Kozlova; R. L. Cooper; Ph. Wedgwood und R. L. Cooper; G. L. Clark, W. F. Loranger und S. J. Bodnar; G. L. Clark und H. C. Terford) 306

Wasser, Abwasser (L. R. Setter, A. S. Goldin und J. S. Nader; P. K. Kuroda und Y. Yokoyama; P. K. Kuroda und Y. Yokoyama; P. Mazzamaro und G. Tatoian; J. W. Berry, D. G. Chappel und R. B. Barnes; M. Kobrová; A. de Sousa; M. Kobrová; T. F. Borovik-Romanova, V. V. Korolev und Ju. I. Kucenko; H. Ballczo und W. Schenk; H. Ballczo und H. Muthenthaller; H. Ballczo; H. Flaschka; K.-E. Quentin; R. Wickbold; A. W. Busch und C. N. Sawyer; M. C. Rand und H. Heukelekian; H. S. Levine und O. J. Williams; L. Erdey und F. Szabadváry; L. Erdey und A. Bodor; L. Erdey u. Mitarb.; H. W. Stone und P. Sigal; H. W. Stone und R. L. Eichelberger; O. A. Ohlweiler; O. A. Ohlweiler; W. M. Shaw; H. W. Hcdgden und R. S. Ingols; A. T. Palin; R. Kieselbach; I. Trummer; J. Janák; J. Janák und L. Matoušek; H. H. Willard und A. L. Wooten). Mit 1 Textabbildung 309

Berylliumbestimmung in Bronzen (D. I. Rjabčikov und V. E. Buchtiarov) . . 318

Lösungsspektralanalytische Bestimmung von Zink in Messing (C. Feldman; L. G. Young, J. M. Berriman und B. E. J. Spreadborough) 318

Flammenphotometrische Bestimmung von Indium (V. W. Meloche, J. B. Ramsay, D. J. Mack und T. V. Philip) 318

Bleibestimmung in metallischen Produkten (J. Kinnunen und B. Wennerstrand) 319

Polarographische Bestimmung von Zink in Gold (S. B. Deal) 320

Komplexometrische Bestimmung des Zinks in Aluminiumlegierungen (J. C. Sergeant) 320

Eisen und Stahl (P. Flament und J. Marot; L. Wetternik; P. Klinger, W. Koch und G. Blaschczyk; T. D. Yensen; E. L. Bennet, J. H. Harley

Seite

und R. M. Fowler; W. Oelsen, H. Haase und G. Graue; W. Oelsen, G. Graue und H. Haase; N. Newberg; A. C. Holler, R. Klinkenberg, Ch. Friedman und W. K. Aites; R. Desguin und R. Boulin; H. Gotô und Y. Kakita; Ja. P. Gochštejn, S. I. Sinjakova und V. D. Juchtanova; Ja. P. Gochštejn und Surkow; R. Rosotte und E. Jaudon; G. Jantsch und F. Zemek; M. D. Kahn und F. J. Moyer; H. Flaschka, A. M. Amin und R. Zaki; H. Flaschka und A. M. Amin). Mit 1 Textabbildung 360

Untersuchung von Nickel-Skelettkatalysatoren (L. C. Frejdlin und K. G. Rudneva) 364

Bestimmung hoher Nickelgehalte in Legierungen (Monelmetall) (W. Nielsch und G. Böltz) 365

Bestimmung von Wismut in metallurgischen Produkten (J. Kinnunen und B. Wennerstrand; R. J. Lacoste, M. H. Earing und S. E. Wiberly; M. Malát, V. Suk und O. Ryba) 365

Bestimmung von Verunreinigungen im flüssigen Chlor (A. W. Pross) 366

Spektralphotometrische und polarographische Bestimmung kleiner Silicatmengen in Magnesiumoxyd und Magnesiumcarbonat (M. A. de Sesa und L. B. Rogers) 366

Bestimmung der Einzelphasen in Aluminiumhydroxydgemischen mit Hilfe von Röntgenstrahlenbeugung (R. Tertian und R. Houssemaine; R. Tertian, R. Houssemaine, Ch. Legrand und L. Tertian) 367

Aluminiumbestimmung in Silicagel (K. G. Miesserov; W. D. Treadwell; A. Černov) 367

Spektrochemische Bestimmung von Verunreinigungen in Mangandioxyd (J. W. Mellichamp) 367

Bestimmung der freien Säure in Eisen(III)-salzlösungen (J. A. Bishop und Sh. Summ) 368

Bestimmung von metallischem Blei in Bleifarben (A. Wooller) 368

Uranbestimmung in Proben von Tiefseesedimenten (E. Hahofer und F. Hecht; F. Hecht und F. Korkisch; F. Hecht und A. Grünwald; M. Lederer; F. Hernegger und B. Karlik). Mit 1 Textabbildung 369

Spektrochemische Analyse von Silicatmineralien (W. Muld) 370

Spektrographische Analyse komplexer Oxyde mit besonderer Berücksichtigung von Schlacken und Erzen (W. J. Price; F. Baldi) 370

Bestimmung von Phosphat in Gegenwart löslicher Silicate (H. N. Wilson; H. N. Wilson) 371

Bestimmung von Melamin in Rohmelamin (E. Doehlemann) 371

Spektrophotometrische Bestimmung von Melamin in naßfestem Papier (R. C. Hirt, F. T. King und R. G. Schmitt) 372

Flammenphotometrische Kaliumbestimmung in Düngemitteln (P. Gelli) . . 372

Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Kalkdüngemitteln (W. M. Hoffman und H. Shapiro; L. Shapiro und W. W. Brannock; A. T. Perkins, J. F. Merril und J. B. Idleburg) 373

Feuchtigkeitsbestimmung mit Hilfe der Carbidmethode im C-M-Gerät bei Wasserbestimmungen in Böden oder Lebensmitteln (R. Klockmann; H. Serger) 373

Mikrocolorimetrische Kupferbestimmung in Pflanzen (J. Hoste; M. Coppenet, G. Ducet, J. Calvez und J. Bats; K. L. Cheng und R. H. Bray) . . 374

Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes im Boden (J. C. van Wesemael) . 374

Flammenphotometrische Bestimmung von Calcium, Magnesium und Mangan in Pflanzenaschen und Bodenauszügen (H. Kick) 374

Fehlerquellen bei der flammenphotometrischen Calciumbestimmung in pflanzlichen Materialien (K. Scharrer und J. Jung) 375

Polarographische Zinkbestimmung in Pflanzenmaterial (O. N. Hinsvark, W. H. Houff, S. H. Witwer und H. M. Sell) 375

Bestimmung von Spuren Thorium in Gesteinen mit Hilfe von Morin (M. H. Fletcher und R. G. Milkey) 375

Bromometrische Bestimmung des Ammoniaks (J. Lacroix und A.-H. Mansour) 376

Seite

Schnelle titrimetrische Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphate im Boden (M. E. Jolivet und A. Jolais) 376
Bestimmung von Antimonspuren in Böden und Gesteinen (F. N. Ward und H. W. Lakin) 376
Mikrobestimmung von Schwefel in Pflanzen, im Boden und in Berieselungswässern (C. M. Johnson und H. Nishita; C. M. Johnson und T. H. Arkley) 377
Humusbestimmung im Boden (J. Girod und J. Lacroix) 377
Bestimmung von Wasserstoff in künstlich hergestellten Kohlesorten und in Anthrazit (W. G. Guldner und A. L. Beach) 377
Bestimmung von Germanium in Kohle, Kohlenasche und Flugstaub (W. J. Frederick, J. A. White und H. E. Biber) 377
Untersuchungen über die Verflüchtigung von Germanium beim Veraschen von Kohle (C. L. Waring und W. P. Tucker) 378
Spektrographische Bestimmung von 0,3—5% Natrium und Kalium in Kohlenasche (Ch. H. Anderson und C. D. Beatty) 378
UR-Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen (W. Fuchs und H. Pietsch) . . 379
Schnellmethode zur Bestimmung von ungesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch anodische Halogenierung (K. Bratzler und H. Kleemann) 379
Analyse von Mineralölen durch UR-Spektroskopie (J. Favre) 380
Trennung von Schmierölkomponenten (G. E. Irish und A. C. Karbum) . . . 380
Polarographische Bestimmung von freiem Schwefel in Petroleum und anderen Kohlenwasserstoffen (S. Harrison und D. Harvey) 380
Bestimmung von elementarem Schwefel in Benzin durch den Sommer-Test (G. E. Mapstone; A. Albert; G. E. Mapstone; A. Albert) 381
Bestimmung des Benzolgehaltes in Extraktionsbenzinen (H. Pardun und R. Neumann) 381
Komplexometrische Bestimmung von Tetraäthylblei in Benzin (O. I. Milner und G. F. Shipman; A. Grünwald; H. Flaschka) 382
Automatisches Titrationsgerät zur coulometrischen Titration des Mercaptangehaltes in Petroleum (F. A. Leisey) 382
Berechnung des Gehaltes an Ringverbindungen in Petroleumfraktionen (R. N. Hazelwood; J. Smittenberg und D. Mulder; C. C. Martin und A. Sankin) 383
Bestimmung von Naphthenen des Cyclohexantyps in Benzinen (H. C. Rampton; A. T. Polishuk, C. K. Donnell und J. C. S. Wood) 383
Bestimmung der Alterungsneigung von Mineralölen (O. Widmaier). Mit 1 Textabbildung 383
Reinheitsprüfung von Benzol durch Messungen der Dielektrizitätskonstanten (R. Mecke und K. Rosswog; G. Kortüm und H. Walz; F. W. Thomsen und A. R. Ubbelohde) 384
Bestimmung freier Indolylessigsäure in Pflanzengeweben (A. J. Vlitos und W. Meudt; A. J. Vlitos und W. Meudt; N. P. Kefford) 384
Pflanzenschutzmittel (R. Lohse; W. Hoffmann und E. Hoffmann; L. C. Mitchell; L. C. Mitchell und W. I. Patterson; H. Meltzer; D. J. Higgons und D. W. Kilbey; J. W. Cook; J. W. Cook; M. Beroza; C. C. Suarez, R. T. O'Connor, E. T. Field und W. G. Bickford; R. T. Blickenstaff und J. E. Callen; P. Sørensen; P. Sørensen) 385
Papierchromatographie der Gerbstoffe (Y. Oshima, T. Nakabayashi und N. Hada; Y. Oshima, T. Nakabayashi und N. Hada) 389
Quantitative Anreicherung und Bestimmung von Kieselsäure mittels Ionenaustauschers (E. G. Brown und T. J. Hayes; R. F. Milton). Mit 1 Textabbildung 389
Bestimmung des Wassergehaltes von Glanzstärke mit Boraxzusatz (H. Dörner) 390
Bestimmung des Gehalts an phenolischen Hydroxylgruppen in Ligninpräparaten (O. Goldschmid) 391
Trennung und Nachweis der bei der Äthanolyse von Lignin entstehenden

Seite
monomeren Spaltstücke (A. B. Cramer, M. J. Hunter und H. Hibbert; K. Kratzl und W. Schweers) 391
Schnellbestimmung von gebundenem Formaldehyd in Cellulosematerialien (T. N. Kleinert und J. Bauer; E. Bremanis) 392
Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades von Carboxymethylcellulosen (E. Wurz) 392
Bestimmung freier Hydroxylgruppen in Celluloseestern (C. J. Malm, L. J. Tanghe, B. C. Laird und G. D. Smith) 393
Nachweisreaktion für Butyloxyanisol und Methoden zu seiner Bestimmung in Papier und Pappe (J. J. Austin) 393
Ermittlung von N-Dimethylaminosäuren auf Papier (H. Kiessling und J. Porath; H. N. Rydon und P. W. G. Smith; J. B. Jepson und I. Smith) 394
UR-Spektroskopie von Dammar und Mastix (R. L. Feller) 394
Bestimmung von Naturkautschuk in Pflanzenmaterial (J. Chrastil). Mit 1 Textabbildung 395
Identifikation natürlicher und künstlicher Polymerer (W. H. T. Davison, S. Slaney und A. L. Wragg) 395
Flammenphotometrische Bestimmung von auf natürlichen und synthetischen Faserstoffen festhaftenden Gummibestandteilen (H. E. Todd und H. M. Tramutt) 396
Ultrarotanalyse chlorierter Kautschuke (G. Salomon und A. C. van den Schee) 396
Bestimmung von Gummi in Asphalt (G. Salomon, E. Pezarro-van Brussel, A. C. van den Schee; F. C. von Heurn und M. A. Begheyn) 397
Bestimmung des Gehalts an phenolischen Hydroxylgruppen in tanninartigen Polyphenolen (L. F. Maranville und O. Goldschmid; H. Zahn und A. Würz) 397
Polarographische Bestimmung des Gehalts an Maleatdoppelbindungen in linearen Polyestern (E. W. Hobart) 398
Untersuchungen an Polyvinylchlorid (A. Oth und V. Desreux) 398
Analyse von Alkydharzen mit copolymerisiertem Vinylchlorid und Vinylacetat (M. H. Swann und G. G. Esposito) 398
Nachweis von Glykolen in Alkydharzen (Ch. B. Jordan) 399
Bestimmung der Carboxylendgruppen in Polyäthylenterephthalat (H. A. Pohl) 399
Analyse von fetten Ölen und Salzlösungen (R. Fischer und J. Horner; R. Fischer und Mitarb.) 400
Isolierung des Unverseifbaren bei Ölanalysen (F. J. Mulder) 400
Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl von Wachsen (W. Hessler). Mit 1 Textabbildung 427
DGF-Einheitsmethoden für die Analyse von Wachsen und Wachsprodukten (W. Hessler) 427
Polarographische Bestimmung des Titans in Seife (J. Hejna) 428
Analyse von synthetischen anionaktiven Waschmittelkompositionen (R. House und J. L. Darragh; S. R. Epton) 428
Analyse von wasserlöslichen synthetischen Waschmitteln (N. W. Tschoegl). 429
Kieselsäurebestimmung in Waschmitteln (E. Heinerth) 429
Bestimmung von Chlorid im alkohollöslichen Anteil von Waschmitteln (J. Pomeranz) 429
Untersuchung der Schäumfähigkeit von Waschmittellösungen H. P. Kaufmann, J. Baltes und E. Duddek) 430
Bestimmung von Furfurol, Pentosen und Pentosanen in Spiritusdestillaten (A. P. Mathers und J. E. Beck). Mit 1 Textabbildung 430
Polarographische Bestimmung von Mangan und Eisen in Triäthanolamin (J. Mojžíš; M. Hemala und Z. Valčíková; D. Monnier, Y. Rusconi und P.-E. Wenger) 431
Bewertung der Farbe roher Zuckerlösungen durch Messung des Absorptionsindexes bei einer einzigen Wellenlänge (F. W. Zerban und L. Sattler; H. H. Peters und F. P. Phelps) 431

Seite

Bestimmung von anorganischen Bestandteilen in Handelszuckerlösungen (A. Gee, L. P. Domingues und V. R. Deitz) 432
Bestimmung der Trockensubstanz in Zuckerrohrmelasse (S. D. Gardiner und F. J. Farmiloe; S. D. Gardiner) 432
Bestimmung des Äthoxylgehaltes von Alkyläthoxysilanen (R. A. Bournique; A. F. Colson). Mit 1 Textabbildung 433
Bestimmung von Xanthophyll in getrocknetem Alfalfamehl (E. M. Bickoff, A. L. Livingston, G. F. Bailey und C. R. Thompson; E. M. Bickoff, A. L. Livingston und G. R. van Atta; C. R. Thompson und E. M. Bickoff) 433
Polarographische Bestimmung von 2,4,6-Trinitrotoluol (D. T. Lewis) . . . 434
Polarographische Bestimmung von Maleinsäureanhydrid und Naphthochinon-1,4 in Phthalsäureanhydrid (E. Barendrecht) 434
Bestimmung von Sulfonen (E. S. Levin und A. P. Šestov) 435
Identifizierung von Azofarbstoffen (E. D. G. Frahm) 435
Bestimmung von Küpenfarbstoffen auf Wolle (N. G. Klemin, P. V. Moryganov und A. A. Solovev; V. A. Beresina) 436
Bestimmung von 2-Nitro-1,4-diaminobenzol in Haarfarben (S. H. Newburger) 436
Qualitätsprüfung von Sojakuchen und Extraktionsschroten (E. Nowak) . 437
Chromatographische Trennung der Diastereomeren des Lanthionins und dessen Bestimmung in mit Alkali behandelten Keratinen (S. Blackburn und G. R. Lee; S. Moore und W. H. Stein) 437

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Literatur (E. Schulek) 438
Allgemeines (G. Gneisse; D. C. Garratt und P. G. Marshall; P. Ekeblad und K. Erne; F. Köchel) 438
Bestimmung einiger pharmazeutisch wichtiger Verbindungen mit Brom in Eisessig als Maßlösung (J. Zýka) 439
Komplexometrische Titrationen (P. Zimmer und K. Herzog) 440
Verteilungschromatographische Arbeitstechnik (D. Banes) 440
Analyse von Salben auf Siliconbasis (R. Springer und R. Herzinger) . . . 441
Chemische Prüfung elastischer Werkstoffe (K. Steiger und R. Dolder) . . . 441
Bestimmung von Propylenglykol und Glycerin in Lebens- und Arzneimitteln (A. P. Mathers und M. J. Pro; L. Malaprade; H. Isacoff; J. C. M. Griffin) 441
Bestimmung von 2,3-Dimercaptopropanol (R. Zumanová und P. Zuman) . 443
Gehaltsbestimmung von pharmazeutischen Barbitursäurepräparaten (J. C. Ryan, L. K. Yanowski und C. W. Pifer) 443
Quantitative Trennung von Barbituratgemischen (F. J. Sabatino; D. Banes; G. E. Keppel) 444
Ultraviolettabsorptionsspektren der Hydrolyseprodukte von Diäthylbarbitursäure (G. R. Jackson jr., J. R. Weschler und R. L. Dannley; L. R. Goldbaum) 444
Polarographisches Verhalten von Derivaten der Thiobarbitursäure (P. Zuman; P. Zuman) 444
Potentiometrische Bestimmung von Menadion (2-Methyl-1,4-naphthochinon) und Hydrochinon mit Cer(IV)-sulfatlösung (T. Saeki und S. Nakano) . 445
Nachweis von p-Aminobenzoesäure (G. Wagner) 445
Photometrische Bestimmung von p-Aminobenzoesäure neben Novocain in Arzneifertigwaren (J. Richter) 445
Nachweis kleiner Mengen p-Nitrobenzoesäure-β-diäthylaminoäthylester (G. Tokár, I. Simonyi und Gy. Gál) 446
UV-spektrophotometrische Bestimmung von Anaesthesin (F. Michal und R. H. Thorp) 446
Potentiometrische Bestimmung des Natriumsalzes der p-Aminosalicylsäure (J. R. Stockton und R. Zuckerman) 446
Analytik der Thiofalicaine (E. Profft; H. Bräuniger und H. W. Raudonat; H. Bräuniger und K. Spangenberg) 446

Seite

Sulfonamide (C. G. Butler und P. H. B. Ingle; G. Wagner; D. Rybář, B. Toušek und I. M. Hais; G. Wagner; M. Yamagishi und M. Yokoo) . . . 447
Modifikation der gravimetrischen Insulinbestimmung (D. F. Waugh und Mitarb.; K. Kärnbach und L. Bilk) 448
Nachweis der sog. Appetitzügler Preludin und Ritalin (H. Kaiser und T. Haag; F. Lüdy-Tenger; W. Lang und H. Stephan; H. Jatzkewitz) . . . 449
Nachweis der Stimulantien 1-Phenyl-2-methylaminopropan, 1-Phenyl-2-aminopropan und Ephedrin (K. Nagasawa und S. Ohkuma) 449
Titrationen von Antipyrin und seinen Derivaten in Eisessiglösung (T. Kashima) 450
Volumetrische Gehaltsbestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (E. Kühni, M. Jacob und H. Grossglauser; H. Wojahn; A. P. Domleo; T. Canbäck; E. A. Haugas und B. W. Mitchell) 450
Papierchromatographischer Nachweis von Isonicotinsäurehydrazid (F. Leuschner; F. Leuschner) 450
Colorimetrische Bestimmung von Salicylhydroxamsäure und ihren Substituenten (J. Venulet) 451
Papierchromatographischer Nachweis von Conteben (K. Hinrichs, H. Poppe, H. Steyer und H. Weidemann) 451
Nachweis von Polyäthylenglykolen, Polyäthylenglykoläthern und -estern (F. Neuwald und K. Adams) 451
Schnellmethode zur Bestimmung des Rutins (W. Brune) 452
Digitalisglucoside (R. M. Dash und M. L. Frith; H. Brindle, G. Rigby und Sh. N. Sharma; R. Wasicky; J. E. Murphy; K. Br. Jensen; P. Bellet; J. F. A. Fruytier und J. A. C. van Pinxteren; M. Langejan und J. A. C. van Pinxteren; K. Br. Jensen; K. Br. Jensen; K. Br. Jensen; P. Mesnard und A. Lafargue) 452
Alkaloide (H. Brauniger; H. Brauniger und G. Borgwardt; L. Rutter; A. Romeike; E. Graf und P. H. List; D. P. Burma; P. H. List; W. Grassmann, K. Hannig und M. Knedel; H. Trabert; M. Fujita, T. Furuya und A. Kawana; H. North; J. W. Miles und D. T. Englis; D. T. Englis und J. W. Miles; J. Richter; J. Richter; H. Michl und F. Haberler; H. Michl; A. Wickström und A. Valseth; C. R. Eddy und A. Eisner; C. C. J. Culvenor und L. W. Smith; Manske; de Waal; E. H. W. J. Burden, D. N. Grindley und R. Mansour; Grant; Couch; A. Jorissen; W. Poethke und D. Horn; A. Gattoni; R. R. A. Pride und E. S. Stern; Guarino; J. S. N. Cramer und J. G. Voerman; W. Deckert; O. Grüner; V. Macák, I. Bartošová und F. Šantavý; E. J. Walaszek, F. E. Kelsey und E. M. K. Geiling; G. B. Marini-Bettólo und M. Lederer; M. Lederer und F. L. Ward; E. L. Durrum; F. G. Fischer und W. P. Neumann; E. Wiedemann; E. Wiedemann; E. Wiedemann; E. Wiedemann; F. G. Fischer und W. P. Neumann). Mit 1 Textabbildung 454
Bestimmung von Erde, die in den Baldrianwurzeln enthalten ist (S. Rolland) 463
Papierchromatographische Farbreaktion zur Bestimmung der Glycyrrhicinsäure (J. Gootjes und W. T. Nauta; W. Voss, P. Klein und H. Sauer) . 463
Erkennung der Seitenphenylsubstitution von Polyoxyflavonen (L. Hörhammer und K. H. Müller) 464
Bestimmung von Hypericin in Oleum Hyperici (U. Hagenström) 464
Spektralphotometrische Bestimmung von Ascaridol in Wurmsamenöl (K. Yamaguchi und H. Shōji) 464
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg.

Beitrag zur colorimetrischen Bestimmung wäßriger Silicatlösungen mit Hilfe der Molybdänblaureaktion.

Von

E. Blasius und A. Czekay.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 29. März 1955.)

Die quantitative Bestimmung kleiner Silicatmengen in wäßriger Lösung stellt z. B. zur Kontrolle der Entkieselung durch Ionenaustauscher ein wichtiges analytisches Problem dar. Bei den für die Colorimetrie fast ausschließlich verwendeten Verfahren wird das Silicat in die 1-Silico-12-Molybdänsäure übergeführt. Da die schwache Gelbfärbung dieser Heteropolysäure photometrisch schlecht zu messen ist, wird vorwiegend das durch Reduktion erhaltene Molybdänblauderivat bestimmt.

Diese Methode liefert aber im Gegensatz zu der analogen Phosphatbestimmung schlecht reproduzierbare Werte, da unter anderem der p_H-Wert der Lösung, die Art des Reduktionsmittels, die Fremdelektrolytkonzentration, die Art der verwendeten Mineralsäure und die Temperatur die Ausbildung der Molybdänblaufärbung beeinflussen.

Der Zustand des Silicats in der Lösung — und das ist nach unseren Ergebnissen ein wesentlicher Faktor für die Tiefe der Molybdänblaufärbung — wird nur von wenigen Autoren berücksichtigt.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten verschieden aggregierter Silicate in wäßriger Lösung mit der colorimetrisch gut erfaßbaren Molybdänblaureaktion untersucht. Die erhaltenen Aussagen werden mit denen, die auf Grund anderer Untersuchungsmethoden ermittelt wurden, verglichen.

1. Allgemeines.

Über die Bildung von Heteropolysäuren haben vornehmlich G. Jander[8], A. Rosenheim[9] und H. Pfeiffer[6] gearbeitet. Sie fassen die 1-Silico-12-Molybdänsäure und die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure als Komplexe von den Formeln $H_8[Si(Mo_2O_7)_6 \cdot aq]$ und $H_7[P(Mo_2O_7)_6 \cdot aq]$ oder $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4 \cdot aq]$ und $H_3[P(Mo_3O_{10})_4 \cdot aq]$ auf.

Wie aus den diskutierten Konstitutionsformeln und experimentellen Untersuchungen von E. Weitz[13] hervorgeht, baut sich die für die Reaktion benutzte Heteropolysäure aus der Isopolysäure des Molybdäns

und der monomeren Form eines der Ionen auf. Die Anionen beider Elemente zeigen aber die Eigenschaft, in wäßriger Lösung neben der monomeren auch polymere Formen unterschiedlichen Aggregationsgrades auszubilden.

Das bei der Reduktion erhaltene Molybdänblauderivat wird daher in seiner Farbtiefe von der Menge an Heteropolysäure und diese von der Konzentration der *monomeren* Form bzw. bei einer Aggregation von dem im Gleichgewicht stehenden monomeren Anteil abhängig sein.

Die Aggregation der Kieselsäure wird wiederum von einer Anzahl Faktoren beeinflußt, nämlich von dem p_H-Wert der Lösung, dem Molverhältnis $Na_2O:SiO_2$ und der Eigenkonzentration an Silicat, wie z. B. aus einigen physikalisch-chemischen Untersuchungen von R. W. Harman[4,5] und einer neueren Arbeit von G. Jander u. H. Haubold[7] auf Grund von Diffusionsmessungen hervorgeht. R. Tourky[12] und R. Strohecker[11] wiesen zwar auf die Abhängigkeit der Ausbildung der Heteropolysäure vom Zustand der Kieselsäure hin, aber erst H. Rudy u. K. E. Müller[10] haben bei Phosphatbestimmungen störendes Silicat untersucht. Sie fanden eine unterschiedlich starke Blaufärbung bei der Reduktion in Abhängigkeit von der Herstellung der untersuchten Silicatlösungen. Eine Folgerung für die Bestimmung von Silicaten zogen sie nicht aus ihrer Arbeit. Erst R. W. Harman[4] hat sehr stark verdünnte äquimolekulare Lösungen von $Na_2O \cdot 1\ SiO_2$, $Na_2O \cdot 3\ SiO_2$ und $Na_2O \cdot 4\ SiO_2$ colorimetrisch mit Hilfe der Heteropolysäurereaktion gemessen und festgestellt, daß sich deren Farbtiefen wie 1:3:4 verhalten. Bei höherer Konzentration konnte dieses Verhältnis nicht mehr erzielt werden. Daraus schloß der Verfasser auf ein Vorliegen der monomeren Form des Silicat-Anions in großer Verdünnung. Andere Autoren, die in Rohwasser eine kolloide neben einer sogenannten kristallinen Silicatform annahmen, versuchten durch Kochen mit Natriumhydrogencarbonat die Gesamtkieselsäure zu erfassen[1,2]. Dabei soll Metakieselsäure H_2SiO_3 zu Natriumsilicat „verseift" werden.

Bei einigen colorimetrischen Bestimmungsmethoden[2] wird eine Störung durch Fremd-Ionen erwähnt. Eine Deutung der Vorgänge ist nicht angegeben.

2. Experimenteller Teil.

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein Weka-Photozellen-Colorimeter nach Havemann benutzt. Für die Messungen gelangten Lösungen zur Verwendung mit 1,00 g SiO_2/l = $16{,}6500 \cdot 10^{-3}$ Mol SiO_2/l; 0,10 g SiO_2/l = $1{,}6650 \cdot 10^{-3}$ Mol SiO_2/l; 0,01 g SiO_2/l = $0{,}1665 \cdot 10^{-3}$ Mol SiO_2/l. Aus der 1,00 g SiO_2/l-Stammlösung wurden die beiden anderen durch Verdünnen hergestellt. Die Konzentration der Stammlösung an SiO_2 wurde gravimetrisch überprüft.

Um reproduzierbare Werte zu erhalten, wurden den Silicatlösungen bei gleicher Temperatur (Raumtemperatur von 20° C ± 2°) stets die gleichen Reagenszusätze

hinzugefügt: nach einer bestimmten Zeit wurde die Extinktion abgelesen. In diesem Fall ist eine Extinktionsänderung einer gegebenen Silicatkonzentration immer durch eine Veränderung des Silicat-Ions bedingt.

In einem 100 ml-Meßkolben wird eine auf etwa 50 ml verdünnte gegen Phenolphthalein neutralisierte Analysenlösung mit 4 ml Molybdänschwefelsäure (aus 50 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung und 5 ml konz. Schwefelsäure auf 100 ml Lösung) versetzt und 4 min zur Ausbildung der Heteropolysäure stehen gelassen. Danach wird mit 1 ml Eikonogenlösung (aus 0,2 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure, 2,4 g Na_2SO_3 und 11,0 g $Na_2S_2O_2$ auf 100 ml Lösung) reduziert, auf 100 ml aufgefüllt und 10 min entwickelt. Der berechnete p_H-Endwert der Lösung war 1,2.

Die Zeitkontrolle erfolgte mittels Stoppuhr. Die Gesamtzeit für eine Bestimmung, vom Abpipettieren der Analysenlösung bis zur Ablesung der Extinktion, betrug etwa 15 min. Die Messung erfolgte gegen Gelbfilter OG 11 und zwar für Konzentrationen bis 0,2 mg SiO_2 100 ml in einer 30 mm- für höhere Konzentrationen in einer 10 mm-Küvette. Die verwendeten Chemikalien waren Merck p.a.-Substanzen. Das benötigte silicatfreie Wasser wurde mit einer Heraeus-Quarzglasdestillationsanlage hergestellt und in Kautex-Kunststofflaschen aufbewahrt. Es enthielt kein colorimetrisch nachweisbares Silicat mehr. Demgegenüber ergeben Mengen von 0,002 mg SiO_2 100 ml schon eine dem Auge sichtbare Blaufärbung. Alle Reagenslösungen wurden in Jenaer Glasgefäßen aufbewahrt.

Bei der graphischen Darstellung der Meßergebnisse wurde die Extinktion als Ordinate, die Konzentration oder Zeit als Abszisse aufgetragen. Die zum Vergleich in Tabellen aufgeführten Einzelwerte sind meist aus einer vollständigen für die Untersuchung aufgestellten Eichkurve entnommen.

a) Einfluß alkalischer und neutraler Lösungen auf das Herauslösen von SiO_2 aus Glasgefäßen.

Um eventuelle Fehlermöglichkeiten durch Herauslösen von Silicat beim Arbeiten in Glasgefäßen zu ermitteln, wurden in ungebrauchten 250 ml-Meßkolben aus Jenaer Glas ohne vorherige Vorbehandlung etliche Tage Natronlauge, Salzlösung und Wasser bei Zimmertemperatur stehen gelassen. 25 ml wurden in verschiedenen Zeitabständen abpipettiert und ihre Extinktion bestimmt. Die Bereitung der Natronlauge erfolgte aus festem NaOH in Platingefäßen.

Tabelle 1.

Lösungen	Extinktionen			
	1. Tag	2. Tag	3. Tag	6. Tag
1 n NaOH-Lösung	0,0795	0,2158	0,2162	0,6753
0,1 n NaOH-Lösung	0,0238	0,1357	—	0,3944
0,5 n Na_2SO_4-Lösung	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H_2O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Die in verschiedenen Zeitabständen gemessenen Extinktionen der Tab. 1 zeigen ein zunehmendes Herauslösen von SiO_2 mit der Zeit und der Konzentration an Lauge. In neutraler Lösung wurde keine colorimetrisch meßbare Silicatmenge mehr gefunden.

b) Einfluß des Molverhältnisses $Na_2O:SiO_2$ und des p_H-Wertes.

Um Silicate verschiedener Molverhältnisse und unterschiedlichen Aggregationsgrades in den S. 2 erwähnten Konzentrationen zu erhalten, wurden die folgenden Standardlösungen angesetzt. Zur Herstellung der Stammlösungen 1,00 g SiO_2/l verfuhr man folgendermaßen:

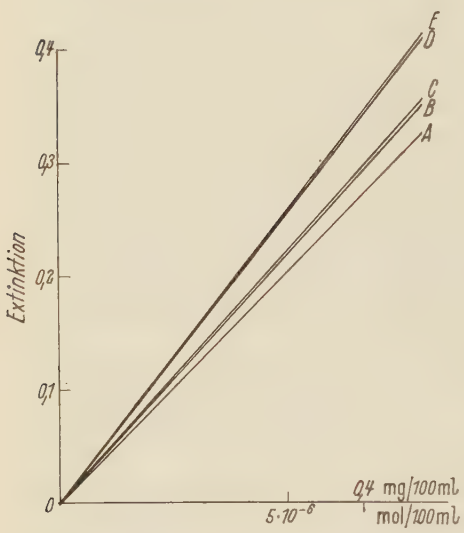


Abb. 1.
Abhängigkeit der Extinktion von Silicatlösungen vom pH-Wert und Molverhältnis $Na_2O : SiO_2$.

A. Handelsübliches Natronwasserglas (D 1,35, DAB 6) wurde mit Wasser so verdünnt, daß sich die entsprechende Konzentration ergab. Die Stammlösung wurde gegen Phenolphthalein neutralisiert. Titration mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylrot und gravimetrische SiO_2-Bestimmung ergaben ein Molverhältnis von $Na_2O:SiO_2 = 1:3{,}26$.

B. Kieselsäureanhydrid (SiO_2) wurde mit Na_2CO_3 im Platintiegel geschmolzen, der Schmelzkuchen wurde in wenig warmem Wasser gelöst, die Lösung gegen Phenolphthalein neutralisiert und auf Grund der gravimetrischen SiO_2-Bestimmung passend verdünnt.

C. Eine entsprechende Menge Natronwasserglaslösung A. wurde mit 40 g festem Natriumhydroxyd gekocht, die Lösung wurde gegen Phenolphthalein neutralisiert und auf die genannten Konzentrationen verdünnt.

D. Natronwasserglaslösung wurde mit 4 g NaOH gekocht und die drei üblichen Silicatkonzentrationen wurden in 0,1 n NaOH-Lösung aufbewahrt.

E. Die Aufbewahrung wurde wie unter C. durchgeführt, jedoch bewahrte man die verdünnten Lösungen in 1 n NaOH-Lösung auf.

Danach ergaben sich für die verschiedenen Standardlösungen die folgenden Verhältnisse:

	A	B	C	D	E
Molverhältnis $Na_2O:SiO_2$	1:3,26	3:1	31:1	3,1:1	31:1
p_H-Wert					
Stammlösung	8,4	8,4	8,4	13,0	14,0
Meßlösung	7,0	7,0	7,0	13,0	14,0

Die am Tage der Herstellung gemessenen Extinktionen dieser Lösungen lieferten die Kurven in Abb. 1.

Die Kurvenanstiege zeigen die Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert der Ausgangslösung. Einen wesentlich geringeren Einfluß hat die Herstellungsmethode. Selbst eine zehnfache Steigerung des Na_2O-Anteils in Lösung (C) bewirkte bei gleichzeitiger Neutralisation keine weitere Zunahme der Extinktion.

Bemerkenswert ist der relativ starke Anstieg der Kurve der verdünnten Wasserglaslösung (A), bei der ein so hoher monomerer Anteil auf Grund des Molverhältnisses $Na_2O : SiO_2$ wie 1:3,26 gegenüber den aufbereiteten Lösungen (B) und (C) nicht zu erwarten war. Es handelt sich hierbei zweifellos um einen Verdünnungseffekt, wie er auch von R. W. Harman[4] beobachtet wurde.

Aus den genannten Tatsachen ergibt sich die erste Schwierigkeit bei der colorimetrischen Silicatanalyse. Ein Unterschied zwischen dem Zustand des Silicats in der Analysen- und der Standardlösung kann im neutralen Medium schon scheinbare Fehlbeträge bis zu 10 Gew % an SiO_2 ergeben, wie die Kurvenlage von (B, C) zu (A) zeigt.

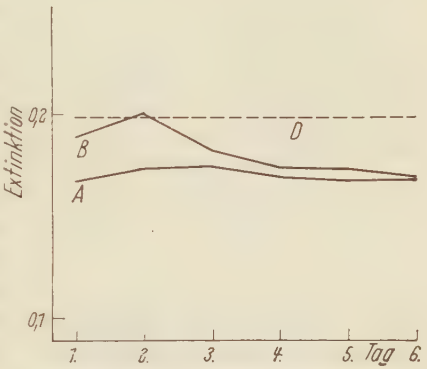


Abb. 2. Zeitliche Änderung der Extinktionswerte gleichkonzentrierter Silicatlösungen. Konzentration 0,08 mg/100 ml.

Da infolge der angewandten Meßmethode eine Extinktionsänderung einer gegebenen Silicatkonzentration nur auf eine Änderung des Silicat-Ions zurückgeführt werden kann, lassen sich die beobachteten Vorgänge zwanglos als Aggregationserscheinungen erklären. Zu den gleichen Folgerungen kamen mit Hilfe anderer physikalisch-chemischer Meßmethoden die eingangs zitierten Autoren.

Noch klarer tritt der Sachverhalt bei der zeitlichen Verfolgung der Extinktionsänderungen hervor.

Die zeitliche Änderung der Extinktionswerte gleichkonzentrierter Lösungen wird in der Darstellung Abb. 2 bei Verwendung einer aliquoten Menge von 0,08 mg der 0,01 g SiO_2 l enthaltenden Lösungen (A), (B) und (D) wiedergegeben.

Das Silicat in alkalischer Lösung (D) hielt seine Extinktion konstant (gestrichelte Linie). Die bei $p_H = 7$ aufbewahrten Lösungen (A) und (B) ergaben schwankende Kurven, die nach einiger Zeit einem gemeinsamen Endwert zustrebten.

Es ist anzunehmen, daß die Schwankungen der Extinktionswerte auf anfängliche Schwankungen des Aggregationsgrades des Silicats infolge gleichzeitiger Änderung des p_H-Wertes und der Eigenkonzentration beim Verdünnen der Lösung zurückzuführen sind.

c) Einfluß der Verdünnung.

G. Jander u. H. Haubold[7] wiesen bereits darauf hin, daß die Eigenkonzentration einen wesentlichen Einfluß auf die Teilchengröße der

Silicat-Ionen hat. Je kleiner die Silicatkonzentration ist, desto größer wird der monomere Anteil, eine Erscheinung, die auch bei Leitfähigkeitsmessungen stark verdünnter Silicatlösungen festzustellen ist[5].

Weiterhin sei auf die Ergebnisse von Abschnitt b verwiesen.

In Tab. 2 sind die Extinktionen aliquoter Silicatmengen aus Lösungen verschiedener Konzentrationen gegenübergestellt. Stets ausgehend von der Stammlösung 1 g SiO_2/l wurden verschiedene Lösungen durch Verdünnen mit Wasser hergestellt und kurz danach gemessen.

Wie sich aus den Tabellenwerten ersehen läßt, ergibt sich eine klare Abhängigkeit der Extinktion von der Eigenkonzentration.

Die Messungen wurden kurz nach der Herstellung durchgeführt. Darüber hinaus begann dann mit der Zeit in den verdünnten neutralen Lösungen wieder ein Kurvenverlauf, wie ihn Abb. 2 wiedergibt.

Tabelle 2.

Stammlösung 1g SiO_2/l	Verdünnung g SiO_2/l	Verwendete Menge SiO_2(mg) zur Messung verdünnt auf 100 ml	Extinktionen 1. Tag	Extinktionen 2. Tag	Bemerkung
C	0,01	0,15	0,3210	0,3321	neutrale
	0,10	0,15	0,3177	0,3264	Lösung
D	0,01	0,15	0,3415		Stammlösung in
	0,10	0,15	0,3316		0,1 n Natronlauge
	0,10	0,40	0,3382		10 mm-Küvette
E	0,002	0,04	0,1030		Stammlösung in
	0,004	0,04	0,1030	0,1096	1 n Natronlauge
	0,004	0,08	0,1995		
	0,008	0,08	0,1979		
	0,008	0,40	0,3448		10 mm-Küvette
	0,040	0,40	0,3415	0,3464	

Ändert sich die Eigenkonzentration um eine Zehnerpotenz, so änderte sich die zweite Dezimale der Extinktion. Diese Änderung würde eine quantitative colorimetrische Messung unmöglich machen. Bei sehr hoher Verdünnung sind Konzentrationsänderungen jedoch nur noch auf die dritte Dezimale der Extinktion von Einfluß. Für eine gemessene Menge von 0,40 mg SiO_2/100 ml aus der Konzentration 0,04 und 0,008 g SiO_2/l ist der Extinktionsunterschied nur 0,003 Einheiten. Das macht nach der entsprechenden Eichkurve etwa 5% Fehler aus. Diese Menge liegt noch innerhalb der Grenze, in der colorimetrische Messungen anwendbar sind. Bei Ausschaltung des Hydrolyse-Zeiteinflusses durch Aufbewahren der Silicatstandarde in alkalischer Lösung wird hier der angenähert größte monomere Anteil an Silicat-Ionen durch starkes Verdünnen einer mindestens 0,1 n NaOH-Silicatlösung erhalten.

d) Einfluß des Fremdelektrolytzusatzes.

Um festzustellen, ob die monomere Form durch starkes Verdünnen innerhalb der Silicatlösungen (Abschnitt c) schon erreicht war, wurden Lösungen, in denen sich die Extinktion durch Hydrolyse erhöht hatte, nochmals mit 10 ml 1 n NaOH-Lösung gekocht, neutralisiert und gemessen (Tab. 3).

Tabelle 3.

Verdünnung g SiO_2/l Stammlösung (E)	Verwendete Menge SiO_2 (mg) zur Messung verdünnt auf 100 ml	Extinktionen 3. Tag	Extinktionen nach Kochen mit NaOH	Bemerkung
0,004	0,08	0,3077	0,2733	Berücksichtigter
0,008	0,20	0,5563	0,5283	Blindwert der 10 ml
0,04	0,40	0,3497	0,3101	1 n NaOH = 0,0429 E
	0,80	0,5468	0,4986	

Die Behandlung mit NaOH, die bei Bereitung der Standardlösungen (C), (D) und (E) (Abschnitt b) aus Lösung (A) eine deutliche Extinktionssteigerung bewirkte, hatte hier einen gegenteiligen Einfluß.

Den gleichen verdünnten und hydrolysierten Silicatlösungen wurde jetzt ein Anteil Na_2SO_4-Lösung, dargestellt durch Neutralisation von 10 ml 1 n NaOH-Lösung mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein, in der Kälte zugesetzt und gemessen.

Tabelle 4.

Verdünnung Stammlösung (E) g SiO_2/l	Verwendete Menge SiO_2 (mg) z. Mess. verdünnt auf 100 ml	Extinktionen 2. Tag	Extinktionen nach Kochen mit Natronlauge	Zusatz von Na_2SO_4-Lösung	Bemerkung
0,004	0,04	0,1360	0,1165	0,1275	Berücksichtigt. Blind-
0,008	0,08	0,2144	0,1942	0,1822	wert v. Natronlauge u.
0,040	0,40	0,3464	0,2977	0,3059	0,7125 g Na_2SO_4- Lösung = 0,0429 E

Wie die Gegenüberstellung (Tab. 4) zeigt, setzt auch die Na_2SO_4-Lösung die Extinktion herab.

Ein ähnlicher Effekt wurde bei dem vielfach angewendeten Kochen der neutralen Standardlösungen (A) und (B) mit 20 ml 1 n $NaHCO_3$-Lösung beobachtet (Tab. 5).

Tabelle 5.

Verdünnung Stammlösung g SiO_2/l	Verwendete Menge SiO_2 (mg) zur Messung verdünnt auf 100 ml	Extinktionen 1. Tag	Extinktionen nach Kochen mit $NaHCO_3$-Lösung	Bemerkung
A 0,10	0,50	0,3653	0,2574	Berücksichtigter
	0,50	0,3676	0,2594	Blindwert der 20 ml
B 0,10	0,50	0,3731	0,2743	$NaHCO_3$-Lösung
	0,50	0,3739	0,2751	= 0,0988 E

Hier wird das sehr starke Herabsetzen der Extinktion um 0,1 Einheit neben dem Fremdelektrolyteinfluß auch auf das Kochen der Silicatlösung am Neutralpunkt zurückzuführen sein.

Bei den oben erwähnten Vorgängen ist eine Beeinflussung der aggregierten Silicatteilchen, wie sie auch durch die Hofmeisterschen Reihen für Kolloide zum Ausdruck kommt, anzunehmen, speziell vielleicht bedingt durch die Hydratation des Fremdelektrolyten, die einer Erhöhung der Silicatkonzentration gleichkommt.

Wesentlich für das colorimetrische Arbeiten ist die Tatsache, daß durch den Zusatz von Fremdelektrolyt die Extinktionen in einem unbestimmten Verhältnis geändert werden. Eine definierte reproduzierbare Gleichgewichtslage der Aggregationsstufe in den Silicatlösungen war dabei nicht zu erreichen.

e) Das Verhalten des Phosphates.

Wie M. Zimmermann[14] feststellte, ist die monomere Form des Phosphates in Lösung stabil. Meta- und Pyrophosphate hydrolysieren oberhalb 25° C in die Orthoform. Unterhalb dieser Temperatur traten mit Lösungen dieser Salze keine meßbaren Blaufärbungen auf.

Von uns hergestellte KH_2PO_4-Standardlösungen, die mit Hilfe der analogen Heteropolysäurereaktion und Verwendung der gleichen Reagenszusätze gemessen wurden, ergaben unabhängig von der Zeit stets einwandfrei reproduzierbare Werte.

3. Ergebnis.

Die in der Literatur unterschiedliche Beurteilung der colorimetrischen Silicatbestimmung mit Hilfe der Molybdänblaureaktion ist nach unseren Ergebnissen weitgehend auf die verschiedenen Aggregationsstufen des Silicates in wäßriger Lösung zurückzuführen. Bei Phosphat, welches keine entsprechende Aggregation in wäßriger Lösung erleidet, wird für eine gegebene Phosphatkonzentration stets die *gleiche* Farbtiefe gefunden.

Da die Aggregation des Silicates von einer Anzahl von Faktoren weitgehend abhängig ist, wie z. B. von der Eigenkonzentration, dem p_H-Wert, dem Fremdelektrolytgehalt, müssen zur Erlangung reproduzierbarer Werte möglichst viele Bedingungen konstant gehalten werden. Um vergleichbare Werte zu erhalten, müssen für quantitative Bestimmungen Analysenlösung und Standardlösung in ihren äußeren Bedingungen einander angepaßt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität durchgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. G. Jander, danken wir herzlich für Diskussion des Themas und freundliche Unterstützung.

Literatur.

[1] Ammer, G.: Richtlinien f. d. Aufbereitung v. Kesselspeisewasser. VGB 4. Aufl. 1950. — [2] Bochem, J.: Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer (VGB.) **19**, 150 (1952). —

[3] Ferrari, C.: Mikrochemie u. Mikrochim. Acta **36–37**, 585 (1951); vgl. diese Z. **135**, 422 (1952). — [4] Harman, R. W.: J. physic. Chem. **31**, 616 (1927). — [5] Harman, R. W.: J. physic. Chem. [Aufsätze in den Bd. **29** u. **30** (1925 u. 1926)]. — [6] Hein, F.: Chemische Koordinationslehre. Leipzig 1950. — [7] Jander, G., u. H. Haubold: unveröffentl. Diplomarbeit. Techn. Univ. Berlin-Charl. 1953. — [8] Jander, G., u. H. Witzmann: Z. anorg. allg. Chem. **215**, 310 (1933). — [9] Rosenheim, A.: Heteropolysäuren, siehe Abbegg **4**, 1. Abt., 2. Hälfte 977 (1921). — [10] Rudy, H., u. K. E. Müller: Angew. Chem. **60**, 280 (1948). — [11] Strohecker, R.: diese Z. **103**, 1 (1935). — [12] Tourky, R.: Z. anorg. allg. Chem. **240**, 198 (1939). — [13] Weitz, E., u. Mitarb.: Chemiker-Ztg. **74**, 256 (1950). — [14] Zimmermann, M.: Angew. Chem. **62**, 291 (1950).

Dr.-Ing. E. Blasius, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34 (Chemiegebäude).

Aus dem Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein.

Eine neue Bestimmungsmethode für Glyoxal.

Von

F. Becke und **O. Gross.**

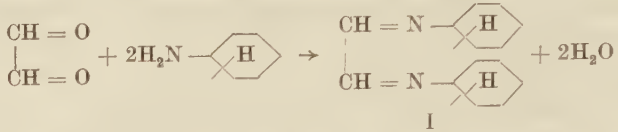
(Eingegangen am 19. April 1955.)

In neuerer Zeit gewinnt Glyoxal als Zwischenprodukt in der chemischen Industrie steigende Bedeutung. Seine Herstellung erfolgt durch Oxydation von Acetaldehyd unter geeigneten Bedingungen, wobei verdünnte, wäßrige Lösungen von Glyoxal erhalten werden, welche geringe Mengen Säuren, u. a. Salpetersäure, Ameisensäure, Essigsäure und Glyoxylsäure enthalten.

Zur Bestimmung des Glyoxalgehaltes solcher Lösungen wird vielfach die Methode von Shaffer und Friedmann[4] herangezogen, bei der das Glyoxal in alkalischem Medium mittels Wasserstoffperoxyd zu Ameisensäure oxydiert wird. Die gebildete Ameisensäure wird dann mittels Lauge bestimmt. Durch das Vorhandensein von Glyoxylsäure, die auch etwas durch Wasserstoffperoxyd angegriffen wird, kann der Gehalt von Glyoxal zu hoch gefunden werden. Diese Bestimmungsmethode wurde von Hatcher, Holden und Toole[2] und von J. O. Girsavicius[1] angewandt.

C. Neuberg und E. Simon[3] sowie auch Hatcher, Holden und Toole[2] haben eine Bestimmungsmethode für Glyoxal durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung ausgearbeitet. Auch bei dieser Methode wird das Glyoxal zu Ameisensäure oxydiert und aus der gefundenen Ameisensäure wird auf den Glyoxalgehalt zurückgerechnet. Andere Analysenmethoden beruhen auf der Fällung des Glyoxals mit Phenylhydrazin oder 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Auch nach dieser Verfahrensweise kann der Glyoxalgehalt zu hoch gefunden werden, da die Aldehydgruppe meist vorhandener Glyoxylsäure mitreagiert.

Wir haben nun gefunden, daß Glyoxal mit *Cyclohexylamin* selbst in stark verdünnter wäßriger Lösung gemäß nachstehendem Formelschema unter Bildung eines weißen Niederschlages reagiert.



I

Dieser Niederschlag stellt, wie die Analyse ergab, die Schiffsche Base I (Fp. 151° C) dar.

Ber.: $C_{14}H_{24}N$	Gef.:
C: 76,36	C: 76,46
H: 10,91	H: 11,12
N: 12,73	N :12,57.

Wir waren vor allen Dingen daran interessiert, mit dieser Reaktion eine titrimetrische Bestimmungsmethode für Glyoxal auszuarbeiten, die schnell durchführbar ist und als Betriebsmethode sich eignet. Wie bereits erwähnt, enthalten technische Glyoxallösungen Glyoxylsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Salpetersäure. Diese sauren Bestandteile werden vor der Fällung mit Cyclohexylamin durch Alkalilaugen neutralisiert. Hierauf versetzt man die neutrale Lösung mit einer wäßrigen Cyclohexylaminlösung mit bestimmtem Gehalt und in erheblichem Überschuß, worauf sich ein weißer Niederschlag bildet. Man läßt die Reaktionslösung etwa 10—15 min stehen, filtriert dann den Niederschlag ab und wäscht mehrmals mit destilliertem Wasser nach.

Wesentlich ist, daß die in solchen Lösungen vorhandene Glyoxylsäure mit Cyclohexylamin unter den Analysenbedingungen nicht reagiert, so daß kein Mehrverbrauch an Cyclohexylamin auftritt, der einen höheren Gehalt von Glyoxal vortäuschen kann. Zur Erhärtung dieses Befundes haben wir etwa 10 und 30%ige wäßrige Glyoxallösungen mit steigenden Glyoxylsäuremengen versetzt und unsere Bestimmungsmethode darauf angewandt. Die Zusätze an Glyoxylsäure betrugen 10, 30 und 50%, bezogen auf das in der Lösung vorhandene Glyoxal. Die Ergebnisse wurden in keiner Weise vom Glyoxylsäuregehalt beeinflußt, wie die Tab. 1 u. 2 zeigen.

Tabelle 1. (Ausgangslösung etwa 10% Glyoxalgehalt.)

Versuchslösung Nr.	Glyoxylsäurezusatz %	Glyoxalgehalt gefunden %
1	—	10,3
2	10	10,3
3	30	10,3
4	50	10,3

Tabelle 2. (Ausgangslösung etwa 30% Glyoxalgehalt.)

Versuchslösung Nr.	Glyoxylsäurezusatz %	Glyoxalgehalt gefunden %
5	—	30,4
6	10	30,4
7	30	30,4
8	50	30,4

Es ist zweckmäßig eine Vorfällung durchzuführen, um den ungefähren Gehalt an Glyoxal zu ermitteln. Auf Grund dieser Vorbestimmung läßt sich dann die anzuwendende Menge des Cyclohexylamins für die Hauptbestimmung genauer einstellen. Ein bestimmter, möglichst gleichbleibender Überschuß an Cyclohexylamin hat sich als vorteilhaft erwiesen, er kann sich zwischen 20—40% bewegen; wir haben einen Überschuß von 30% besonders günstig gefunden. Bei zu geringem Überschuß scheint die Fällung nicht vollständig genug zu sein und bei zu großem Überschuß treten Verluste durch Verdunstung von Cyclohexylamin auf. Außerdem können durch die Kohlensäure der Luft, die von konzentriertem Cyclohexylamin begierig angezogen wird, höhere Glyoxalgehalte der entsprechenden Lösungen vorgetäuscht werden.

Im Filtrat wird das überschüssige von Glyoxal nicht gebundene Cyclohexylamin durch Titration mit Salzsäure bestimmt. Aus dem Verbrauch an Cyclohexylamin errechnet sich dann der Glyoxalgehalt der Ausgangslösung.

In nachstehender Tab. 3 sind die Ergebnisse über die Bestimmungen zusammengefaßt, wie sie von Betriebsproben nach der Phenylhydrazinmethode und nach unserer Methode erhalten wurden.

Tabelle 3.

Betriebsprobe Nr.	Glyoxal Gew.-% nach Phenylhydrazin-Methode	Glyoxal Gew.-% nach Cyclohexylamin-Methode
P XXI	30,02	29,95
P XXII	30,05	30,01

Aus der Gegenüberstellung der Werte ergibt sich, daß die lange Zeit beanspruchende Fällungsmethode mit Phenylhydrazin Werte liefert, die allgemein etwas höher liegen, als die mit unserer Methode gefundenen.

Es ist leider schwer möglich eine Kontrolle der absoluten Genauigkeit der Methoden durchzuführen, da eine anerkannte Titersubstanz fehlt.

Wir haben für unsere Zwecke die anfangs erwähnte Schiffsche Base, die sich leicht in analytisch reiner Form gewinnen läßt, als Titersubstanz herangezogen. Diese läßt sich durch Verseifung mit Salzsäure glatt in eine Lösung von Cyclohexylaminchlorhydrat und Glyoxal spalten, so daß man Glyoxallösungen von bestimmtem Gehalt herstellen kann, die sich allerdings nur beschränkte Zeit halten.

Wir erblicken einen erheblichen Vorteil unserer Titrationsmethode darin, daß sie innerhalb von etwa 30 min zu brauchbaren Ergebnissen führt, während die bisher angewandten Bestimmungsmethoden auf Grund der Fällung als Phenylhydrazon 1—2 Tage beanspruchen.

Wir haben versucht, auch mit anderen Aminen Glyoxal als Schiffsche Base zu fällen und darauf Analysenmethoden aufzubauen. So haben

wir u. a. Benzylamin, Anilin, 1,3-Diaminopropan, Hexamethylendiamin, Äthylendiamin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan eingesetzt und geprüft. Mit Hexamethylendiamin und 1,4-Diaminocyclohexan erhält man Fällungen des Glyoxals, die in Wasser schwer löslich sind. Diese lassen sich aber nicht gut filtrieren. Außerdem läßt sich die Rücktitration des überschüssigen Amins nicht so glatt durchführen, wie bei Cyclohexylamin.

Nachstehend wird die Ausführung der Analyse beschrieben. Man macht von der zu bestimmenden Probe eine Einwaage, die sich ungefähr nach dem zu erwartenden Gehalt an Glyoxal richtet. Die Einwaage beträgt bei etwa 10% Glyoxal enthaltender Lösung etwa 5—10 g; bei etwa 30% etwa 2—3 g; bei etwa 50% etwa 1—2 g.

Diese Einwaage wird mit destilliertem Wasser in einen Meßkolben von 250 ml Inhalt gebracht, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Von der so erhaltenen Lösung entnimmt man 50 ml mittels einer Pipette, bringt in einen 200 ml-Erlenmeyerkolben und neutralisiert dort mit 0,5 n oder 0,1 n Natronlauge die vorhandenen Säuren, wobei Thymolblau als Indicator dient. Es wird Lauge bis zum Umschlag von Rot nach Blau zugegeben.

Hierauf wird die so vorbereitete Lösung mit 25 ml 0,5 n Cyclohexylaminlösung unter Umschütteln versetzt, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Man läßt das Reaktionsgefäß etwa 10—15 min stehen. Hierauf filtriert man durch ein Rundfilter (z. B. DH-Filter von J. C. Binzer) und wäscht mit etwa 200—300 ml Wasser bis zur neutralen Reaktion des Filtrats. Hierbei ist zu beachten, daß das Wasser kohlensäurefrei sein sollte; wenn dies nicht der Fall ist, muß ein entsprechender Blindwert gemacht werden. Im Filtrat wird nun das nicht umgesetzte Cyclohexylamin mit wäßriger 0,1 n Salzsäure bestimmt (Umschlag von Blau nach Gelb).

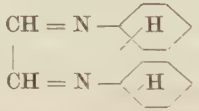
Der Gehalt an Glyoxal berechnet sich nach der Gleichung:

$$\% \text{ Glyoxal} = \frac{29\,(a-b)\cdot 5}{2\cdot 10\cdot E},$$

wenn a ml 0,5 n Cyclohexylaminlösung vorgelegt und b ml 0,5 n Salzsäure zur Rücktitration verbraucht wurden. 29 ist das Äquivalentgewicht von Glyoxal.

Zusammenfassung.

Es wird eine Bestimmungsmethode für Glyoxal beschrieben, die auf einer Fällung des Glyoxals mittels überschüssigen Cyclohexylamins zur Schiff'schen Base:



beruht. Die Methode hat den Vorteil, daß die meist im Glyoxal oder in Glyoxallösungen vorhandene Glyoxylsäure nicht stört. Außerdem ist die Bestimmung rasch maßanalytisch durchführbar.

Literatur.

[1] Girsavicius, J. O.: Biochem. Z. **256**, 488 (1900). — [2] Hatcher, W. H., G. W. Holden and F. J. Toole: Trans. Roy. Soc. Canada (3) **20**, III, 401 (1926). — [3] Neuberg, C., u. E. Simon: Biochem. Z. **256**, 488 (1932). — [4] Shaffer, P. A., and T. E. Friedmann: J. biol. Chemistry **61**, 608, 612 (1924).

Dr. Friedrich Becke, Bad Dürkheim-Grethen, Neugasse 86d.

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Reduction of Selenious Acid by Hydrazine Sulphate. Volumetric Determination of Selenium.

By

B. Suseela.

(Eingegangen am 20. April 1955.)

The hydrazine-selenious acid reaction for a considerable period has been a subject of numerous investigations[2, 3, 8, 9, 11]. Lang[6, 7] studied this redox reaction critically and adopted it for the volumetric determination of selenium. He added an excess of hydrazine sulphate solution to selenious acid in H_2SO_4 medium and titrated the excess against KIO_3 to the iodine cyanide end point. This procedure was, however, found to yield low results in high sulphuric acid concentrations ($> 2N$) and also when the reaction was carried out in hydrochloric acid solutions. Further, the poisonous character of hydrocyanic acid restricted the scope of ICN method and rendered it unsuitable for accurate routine work. This inherent difficulty is, however, eliminated by the use of iodine monochloride end point—recommended strongly by Jamieson[1], Kolthoff[4] and others[5, 10]—in the titration of hydrazine with potassium iodate. It was therefore considered necessary to modify Langs procedure and study the application of ICl end point in the indirect titrimetric determination of selenium by KIO_3.

Experimental.

An aqueous solution of selenious acid was prepared by dissolving a requisite quantity of E. Mercks sample recrystallised several times from absolute alcohol. Its selenium content was determined by an iodometric titration with standard sodium thiosulphate[12].

AnalaR hydrazine sulphate was dissolved in water and its strength was found out by the Jamiesons iodate method[1]. The iodate solution contained an accurately weighed quantity of E. Mercks guarenteed sample of KIO_3 dried previously at 120—130° C for 2—3 hours.

To an aliquot volume of selenious acid taken in a round bottomed distilling flask fitted with a Liebigs condenser, a measured excess of hydrazine sulphate solution and a requisite amount of concentrated HCl to maintain the overall acidity of the system between 2—3 N, were added. The contents of the flask were refluxed for about 15 minutes until the grey-black metallic selenium separared and settled down. The solution was cooled to room temperature and the precipitated selenium filtered

Table 1.

Expt. No.	Vol. of H_2SeO_3 (ml.)	Volume of $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ added (ml.)	Strength of KIO_3 (M)	Vol. of $KIO_3 \equiv N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (ml.)			Wt. of Se by Thio (gm.) x	Se calcd. (gm.)		Diff.	
				Added	Unreacted	Reacted		From Wt. a	By KIO_3 b	x—a	x—b
1.	10	20	0.02374	26.90	25.00	1.90	0.003547	0.0035	0.003561	0.000047	0.000014
2.	10	25	0.02374	33.625	28.70	4.925	0.009230	0.0092	0.009230	0.00003	nil
3.	10	30	0.02446	59.70	41.25	18.45	0.03573	0.0357	0.03563	0.00003	0.00010
4.	20	35	0.02374	47.08	9.18	37.90	0.07110	0.0713	0.07103	0.00020	0.00007
5.	25	50	0.02390	102.75	55.50	47.25	0.08866	0.0893	0.08917	0.00064	0.00051
6.	30	50	0.02374	67.25	10.00	57.25	0.1076	0.1074	0.1073	0.00020	0.00030
7.	40	75	0.02374	100.87	24.87	76.00	0.1422	0.1435	0.1424	0.00130	0.00020
8.	50	80	0.02446	159.20	67.25	91.95	0.1784	0.1778	0.1776	0.00060	0.00080

over a previously weighed Gooch crucible and washed several times with water. It was then treated with absolute alcohol and ether and dried finally at 120—130° C to constant weight.

The filtrate containing the unreacted hydrazine salt solution was made upto 500 ml. in a standard flask. 100 ml. portion of this was titrated with standard iodate using carbon tetrachloride or chloroform as the indicator. The end point was detected by the disappearance of the iodine (violet) colour from the organic layer. The difference in the initial and final titre values of KIO_3 then corresponds to the hydrazine reacted with selenious acid in accordance with the following equations:

$$H_2SeO_3 + N_2H_4 \rightarrow Se + N_2 + 3H_2O \quad (1)$$

$$N_2H_4 + KIO_3 + 2HCl \rightarrow \quad (2)$$
$$\rightarrow KCl + ICl + N_2 + 3H_2O.$$

Thus $1\,H_2SeO_3 \equiv 1\,N_2H_4 \equiv 1\,KIO_3$, or in other words, 1 ml. of 1M KIO_3 solution is equal to 0.07896 gm. of selenium. A representative set of results is returned in Table 1.

Series of experiments performed with varying quantities of hydrochloric acid (2 to 6N) revealed that the reduction of selenious acid by hydrazine sulphate is independent of the acid concentration (Table 2). However, for rapid coagulation of metallic selenium it is preferable to maintain the overall acid normality between 2—3 N. Under this initial optimum conditions the present method enables a concurrent gravimetric and volumetric analysis in a

single operation over a fairly wide range of selenium concentration (Table 1).

It may be emphasised that, besides its simplicity and accuracy, the present procedure offers a distinct advantage of using KIO_3 as a direct primary standard.

Reduction of tellurous acid by hydrazine sulphate and its utility for the estimation of tellurium is now under investigation.

Table 2. *Effekt of HCl concentration.*

Expt. No.	Wt. of Se by Thio (gm.) x	Normality of HCl (N)	Selenium calcd. (gm.)		Difference	
			From Wt. a	By KIO_3 b	x—a	x—b
1.	0.03573	1	0.0355	0.03540	0.00023	0.00033
2.	0.03573	2	0.0357	0.03568	0.00003	0.00005
3.	0.03573	3.5	0.0358	0.03568	0.00007	0.00005
4.	0.03573	4.5	0.0358	0.03568	0.00007	0.00005
5.	0.03573	5	0.0359	0.03568	0.00017	0.00005
6.	0.03573	6	0.0359	0.03568	0.00017	0.00005
7.	0.03573	6.5	0.0360	0.03568	0.00027	0.00005

Summary.

A volumetric method of estimating selenium, depending upon the reduction of selenous acid by excess hydrazine sulphate solution and titration of the excess against KIO_3 to the iodine monochloride end point, has been described. Determination of tellurium on these lines is suggested.

The author is indebted to Professor S. S. Joshi for facilities and kind interest in the work. The award of a Scientific Man Power Committee Research Fellowship is also gratefully acknowledged.

References.

[1] Jamieson, G. S.: Amer. J. Sci. **33**, 352 (1912); cf. Z. analyt. Chem. **52**, 782 (1913). — [2] Jannasch, P., and M. Müller: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2393 (1898); cf. Z. analyt. Chem. **50**, 507, 515 (1911); **53**, 430 (1914). — [3] Jannek, J., and J. Meyer: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2876 (1913); cf. Z. analyt. Chem. **53**, 407 (1914). — [4] Kolthoff, I. M.: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2009 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **66**, 469 (1925). — [5] Kurtenacker, A., and H. Kubina: Z. analyt. Chem. **64**, 388 (1924). — [6] Lang, R.: Z. anorg. allg. Chem. **142**, 280 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **67**, 42 (1925 26). — [7] Lang, R.: Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis, p. 89. Edited by W. Böttger, Chapman and Hall, Ltd., London 1938. — [8] Pellini, G.: Gazz. chim. ital. **33**, 515 (1903): cf. Z. analyt. Chem. **50**, 521 (1911). — [9] Pellini, G., and E. Spellta: Gazz. chim. ital. **33**, 89 (1903); cf. Z. analyt. Chem. **50**, 509 (1911). — [10] Penneman, R. A., and L. F. Audrieth: Analyt. Chemistry **20**, 1058 (1948). — [11] Strecker, W., and L. Schartow: Z. analyt. Chem. **64**, 218 (1924). — [12] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 362. London: Longmans, Green and Co. 1948.

Miss B. Suseela, Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Chemical Laboratories, Andhra University, Waltair, S. India.

Volumetric Determination of Iron by Reduction with Hypophosphite.

By

M. N. Sastri and Ch. Radhakrishnamurti.

(Eingegangen am 13. Mai 1955.)

Although hypophosphites are powerful reducing agents capable of reducing the cations to metallic or lower valency states, their use in analytical procedures has been rather limited. Evans[1] found that hypophosphites reduce acid solutions of tin (IV) quantitatively to tin (II) when traces of mercury salts are present. He developed a volumetric method for the determination of tin based on this reaction. The same author[2] used hypophosphite for separation of arsenic as metal from antimony. Ivanov-Emin[3] estimated germanium iodometrically after reduction of germanium (IV) to germanium (II) with sodium hypophosphite.

We have now carried out experiments to see whether hypophosphites can be employed for reduction of Iron (III) to Iron (II) in acid solutions. Sieverts and Major[5] long ago observed that iron solutions are reduced on treatment with hypophosphite at the temperature of boiling water bath. But the Iron (II) so formed could not be titrated against potassium permanganate since the phosphorous acid which was also present in the mixture is readily oxidized by this oxidant. Mitchell[4] observed that considerable error is caused by the presence of hypophosphite when ferrous salts are titrated by potassium dichromate. This is evidently due to a secondary reaction between potassium dichromate and hypophosphite induced by the primary fast reaction between potassium dichromate and ferrous iron. We have now observed that ceric sulphate and sodium vanadate solutions give accurate results when ferrous iron solutions are titrated in presence of hypophosphite or phosphite or both. Having established the advantage of these two reagents over potassium permanganate and potassium dichromate, we examined whether the reduction of Iron (III) to Iron (II) with hypophosphite is quantitative.

Experimental.

A known volume of ferric alum solution is treated with an excess of a 5 per cent solution of hypophosphite and hydrochloric acid to keep the acidity to the required level. (Sulphuric acid could not be substituted for hydrochloric acid since the reaction was found to be slow.) The mixture is then boiled for different lengths

of time, cooled under the tap and the ferrous iron formed is titrated with a standard solution of ceric sulphate using n-phenyl anthranilic acid as indicator. The ferric alum solution is standardized by reduction with stannous chloride and titration against standard ceric sulphate. The results of one of the several estimations carried out are recorded in Table 1.

Table 1.

Iron taken = 1.0520 millimols; Acid concentration = 2 N HCl.

Time of reaction (minutes)	Iron found (millimols)	Time of reaction (minutes)	Iron found (millimols)
5	1.0160	20	1.0500
10	1.0400	30	1.0500
15	1.0500		

Results in the above table show that the reaction is complete in 15—20 min. The influence of the acid concentration has also been studied and it was found that quantitative reduction of iron (III) was affected by hypophosphite at an acid concentration of 2—3 N, the time of the reaction being 15—20 min. At higher or lower acid concentrations the reduction was found to be incomplete during this time.

The method outlined above has been adopted for estimations of iron over a wide range of concentrations and the results obtained were in good agreement with the standard method. Some results are given in table 2. The titration of the ferrous iron can be carried out either with ceric sulphate or sodium vanadate (Table 2).

Table 2.

Iron taken (millimols)	Iron found (millimols)	Iron taken (millimols)	Iron found (millimols)
1.7010	1.6995	0.3520	0.3510
1.1340	1.1320	0.2539	0.2535
0.9320	0.9310	0.1720	0.1710
0.7040	0.7020	0.0847	0.0847

Summary.

A new method for the reduction of Iron (III) to Iron (II) with hypophosphite is suggested. The iron solution is treated with an excess of sodium hypophosphite and hydrochloric acid (overall concentration 2 N) and the mixture boiled for 15—20 min. After cooling, the ferrous iron formed is titrated with standard ceric sulphate or sodium vanadate.

Our thanks are due to Prof. G. Gopala Rao for his interest in the work.

References.

[1] Evans, B. S.: Analyst (London) **56**, 171 (1931); **57**, 555 (1932); **69**, 201 (1944); cf. Z. analyt. Chem. **89**, 296 (1932). — [2] Evans, B. S.: Analyst (London) **56**, 529

(1931); **57**, 492 (1932); cf. Z. analyt. Chem. **99**, 53 (1934). — See also I. M. Kolthoff and E. Amdur: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 177 (1940); cf. Z. analyt. Chem. **125**, 193 (1943). — [3] Ivanov-Emin, B. W.: Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **13**, 161/3 (1947). — [4] Mitchell, A. D.: J. chem. Soc. (London) **125**, 564 (1924). — [5] Sieverts, A. and M. Major: Z. anorg. allg. Chem. **64**, 29 (1909).

Dr. M. N. Sastri, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, S. India.

Aus dem Laboratorium der Scholven-Chemie AG, Gelsenkirchen-Buer.

Über die Anwendbarkeit einer colorimetrischen Platinbestimmung in Platforming-Katalysatoren.

Von

F. Wagner.

(Eingegangen am 14. Mai 1955.)

Bei der Bestimmung des Platins in den Platforming-Katalysatoren ergeben sich nach den bisher angewandten Methoden häufig Schwierigkeiten. Die Katalysatoren bestehen aus dem die Spalt- und Isomerierungsfunktion ausübenden Träger (Al_2O_3) und etwa 0,5% Platin, das meist metallisch vorliegt. Es ist schwer, Träger und Platin gleichzeitig vollständig aufzuschließen. Man verwendet dazu hauptsächlich einen Schmelzaufschluß nach dem Kupellationsverfahren. Das isolierte Platin wird anschließend gewogen oder auf nassem Wege gravimetrisch bestimmt. Beide Arten der Bestimmung sind zeitraubend.

Sowohl der Aufschluß des Katalysators als auch die Bestimmung des Platins können jedoch ohne Einbuße an Genauigkeit wesentlich vereinfacht und beschleunigt werden, wenn der Aufschluß auf nassem Wege erfolgt und das Platin in der verdünnten Katalysatorlösung nach dem von G. H. Ayres u. A. S. Meyer[1] in allen Einzelheiten untersuchten spektrophotometrischen Zinn(II)-chloridverfahren bestimmt wird[2]. An Stelle des Spektrophotometers kann auch ein einfaches lichtelektrisches Colorimeter verwendet werden (z. B. das Colorimeter von Dr. B. Lange, Modell 6). Bei vorhandener Eichkurve wird für eine Doppelbestimmung ausgehend von der feingemahlenen Durchschnittsprobe, eine Zeit von etwa 1½—2 Std benötigt.

Der Katalysatorträger zieht besonders während des Vermahlens begierig Wasser an. Es ist daher unbedingt notwendig, von dem zur Einwaage vorbereiteten gemahlenen Katalysator gleichzeitig mit der Platinanalyse in einer gesonderten Einwaage den Glühverlust zu bestimmen und den ermittelten Platingehalt auf diese geglühte Substanz zu beziehen. Die Glühtemperatur muß so hoch gewählt werden, daß das

Aluminiumoxyd in die nicht mehr hygroskopische α-Form (Korund) übergeführt wird. Dies wird durch $^1/_2$stündiges Glühen bei 1100 bis 1150° C erreicht.

Aufschluß.

a) *Frischer Katalysator.* Von der gut gemischten, im Achatmörser feingemahlenen Probe wird etwa 1 g genau eingewogen. Nach Durchfeuchten mit 2 ml Wasser wird mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und unter dauerndem Rühren etwa 10 min lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man vorsichtig mit der gleichen Menge Wasser. Dann fügt man 1 ml konz. Salzsäure und 0,5 ml Perhydrol zu und erwärmt bis zum völligen Auflösen des Platins, wobei ein Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Die nunmehr klare Lösung wird im Meßkolben mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. (Eine leichte Trübung deutet auf Spuren Kieselsäure hin und ist durch Filtrieren, gegebenenfalls durch ein Membranfilter, zu beseitigen.)

b) *Gebrauchter Katalysator.* Dieser läßt sich meist schwerer aufschließen als der ungebrauchte, da er lange Zeit hohen Betriebstemperaturen ausgesetzt worden ist. Die Verunreinigungen, die hauptsächlich aus Kohlenstoff und hochkondensierten Aromaten bestehen und dem Katalysator ein schwarzes Aussehen verleihen, werden vor der Analyse abgebrannt, die Glühtemperatur darf jedoch 600° C nicht überschreiten, da sonst der anschließende Aufschluß unvollständig wird. Der nach dem Abbrennen wieder hellgrau gefärbte Katalysator wird im Achatmörser gemahlen und wie beim Frischkatalysator beschrieben aufgeschlossen, wobei die Aufschlußzeit in der heißen Schwefelsäure meist etwas verlängert werden muß.

Colorimetrische Bestimmung.

Ein aliquoter Teil der Verdünnung wird nacheinander mit konz. Ammoniumchloridlösung, konz. Salzsäure und 2 n salzsaurer Zinn(II)-chloridlösung versetzt und zwar so, daß die Endkonzentration an Ammoniumchlorid 1 molar, an Salzsäure 1,7 molar und an Zinn(II)-chlorid 0,2 molar ist. Nach einer Wartezeit von 30 min hat sich die gelbe Farbe voll entwickelt und es kann colorimetriert werden. Die Platinkonzentration ist so zu wählen, daß die Absorption zwischen 35 und 50% liegt, entsprechend einem Platingehalt von etwa 300–500 μg Pt. Bei Verwendung des Lange-Colorimeters eignet sich am besten die 100 ml-Küvette mit einer Schichtdicke von 35 mm. Gearbeitet wird mit Blaufilter, dessen Maximum der Durchlässigkeit bei etwa 400 mμ liegt. Dieses entspricht sehr gut dem Absorptionsmaximum der Pt(IV)-$SnCl_2$-Lösung, welches von Ayres und Meyer bei 403 mμ gefunden wurde.

An Hand einer Eichkurve kann der dem gefundenen Absorptionswert entsprechende Platingehalt ermittelt werden.

Eichkurve. Die Eichlösung wird wie folgt hergestellt:

a) *Platin-Standard.* Reinstplatin (99,99%) wird in Salzsäure und Perhydrol gelöst und durch Rückwaage die gelöste Menge genau bestimmt. Die Lösung wird bis auf wenige Milliliter eingeengt, mit wenig 2 n Salzsäure wieder aufgenommen und im Meßkolben mit Wasser verdünnt. 1 ml Standardlösung soll zwischen 10 und 20 μg Platin enthalten.

b) *Aluminium-Lösung.* Ungefähr 12 g reinstes Aluminiumhydroxyd werden in 50 ml konz. Schwefelsäure gelöst, die klare Lösung wird mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

Mit Hilfe dieser beiden Lösungen kann nach Zusatz der entsprechenden Mengen Ammoniumchlorid, Salzsäure und Zinn(II)-chlorid die der zu colorimetrierenden Katalysatorlösung entsprechende Eichlösung mit bekanntem Platingehalt hergestellt werden.

Die relative Abweichung bei der Aufnahme der Eichkurve beträgt $\pm$ 0,2%. Die Platinanalyse im Katalysator kann mit Sicherheit mit einer Genauigkeit von + 0,002% Pt durchgeführt werden.

Literatur.

[1] Ayres, G. H., and A. S. Meyer: Analyt. Chemistry **23**, 299 (1951); vgl. diese Z. **135**, 448 (1952). — [2] Beamish, F. E., u. W. A. E. McBryde: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 349 (1953); vgl. diese Z. **145**, 299 (1955).

Dr. Fritz Wagner, Gelsenkirchen-Buer, Scholven-Chemie A.G., Dorstener Str. 227.

Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie.

IV. Mitteilung.

Belegzahlen für quantitative Trennungen und Beispiele für die Berechnung der Arbeitsbedingungen.

Von

D. Jentzsch und I. Pawlik.

(Eingegangen am 23. Mai 1955.)

1. Einleitung.

In früheren Mitteilungen[1, 2] hatten wir über das qualitative und quantitative Verhalten von Metallchlorokomplexen an einem stark basischen Anionenaustauscher berichtet.

Im folgenden werden einige Beispiele für die Quantität der einzelnen Trennungen gegeben. Zunächst berichten wir über binäre Systeme, wobei die Versuchsbedingungen so gewählt sind, daß das eine Element nicht erst am Austauscher haftet (Durchlaufverfahren).

Ferner bringen wir in dieser Mitteilung ein Berechnungsbeispiel für die Anwendung der Elutionskonstanten, um die Versuchsbedingungen vor Arbeitsbeginn festlegen zu können.

2. Quantitative Trennungen.

Tab. 1 (S. 21) zeigt für die Systeme Calcium/Zink, Eisen/Zink und Aluminium/Eisen Belegzahlen für die ungefähren Gewichtsverhältnisse 1:1 und 10:1. Wie aus unserer III. Mitteilung[2] hervorgeht, liegen die Elutionskonstanten der einzelnen Elemente genügend weit auseinander, um eine quantitative Trennung zu ermöglichen. Die relativen Fehler liegen unter $\pm$ 0,4% (nur in einem Falle wird eine Abweichung von + 0,6% erreicht) und zeigen damit, daß eine quantitatives Arbeiten sehr gut durchführbar ist.

Tabelle 1. *Belegzahlen für quantitative Trennungen.*
Säulendimensionen: $d = 10$—$14{,}0$ cm; $A = 2{,}0$ cm².

Lfd. Nr.	Element	Säurekonz. in Mol	Elut.- bzw. Waschvol. in ml	Metallmengen vorgelegt mg	Metallmengen gefunden mg	Abweichungen in mg	Rel. Fehler in %
1	Ca	4	250	92,67	92,45	— 0,22	— 0,2
					92,40	— 0,27	— 0,3
	Zn	0,05	150	116,70	116,28	— 0,42	— 0,4
					116,28	— 0,42	— 0,4
					116,54	— 0,16	— 0,1
2	Ca	4	250	186,47	186,37	— 0,10	— 0,1
					186,87	+ 0,40	+ 0,2
	Zn	0,05	150	23,34	23,34	0,00	0,0
					23,34	0,00	0,0
3	Fe	3,5	250	95,33	95,38	+ 0,05	+ 0,1
					95,38	+ 0,05	+ 0,1
					95,16	— 0,17	— 0,2
	Zn	0,05	150	116,16	115,78	— 0,38	— 0,3
					116,28	+ 0,12	+ 0,1
					116,23	+ 0,07	+ 0,1
4	Fe	3,5	300	198,08	198,19	+ 0,11	+ 0,1
					198,14	+ 0,06	+ 0,03
					198,25	+ 0,17	+ 0,1
	Zn	0,05	150	21,72	21,65	— 0,07	— 0,3
				23,23	23,29	+ 0,06	+ 0,3
5	Al	9	250	95,50	95,42	— 0,08	— 0,1
	Fe	0,1	150	95,10	95,10	0,00	0,0
					95,10	0,00	0,0
6	Al	9	250	197,65	197,75	+ 0,10	+ 0,1
					197,60	— 0,05	— 0,03
					197,50	— 0,15	— 0,1
	Fe	0,1	150	19,36	19,36	0,00	0,0
					19,48	+ 0,12	+ 0,6
					19,48	+ 0,12	+ 0,6

3. Berechnung der Arbeitsbedingungen.

Schon in der letzten Mitteilung[2] hatten wir auf die Bedeutung der Elutionskonstanten hingewiesen und in diesem Zusammenhang eine Reihe von Fragen aufgestellt, deren Beantwortung einer quantitativen Trennung vorausgehen muß. Im folgenden wird nun ein Berechnungsschema in Anlehnung an die oben aufgeführten Systeme zur Trennung zweier Elemente mit Hilfe ihrer Chlorokomplexe an einem stark basischen Anionenaustauscher gegeben.

1. Ionenaustauscher: Wofatit L 150.
2. Körnung: 0,08—0,15 mm.
3. Arbeitstemperatur: 20—25° C.
4. Zu trennen: Fe^{III}-Zn.
5. Gewichtsverhältnisse der Elemente: etwa 1:1.
6. Absolutgehalt der Lösung: etwa 100 mg/Element.
7. Säurekonzentration der größten Elutionskonstantendifferenz: 3—3,5 m HCl.
   Elutionskonstante Fe^{III} 3 m HCl: $E_{Fe} = 1{,}263$ für 36 mg Fe;
   Elutionskonstante Zn 3 m HCl: $E_{Zn} = 0{,}063$ für 36 mg Zn.
8. Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten:
   für Fe, hier unwichtig, da $E_{Fe}^{100} > E_{Fe}^{36}$;
   für Zn (gemessen bei $A = 1{,}60$) $E_{Zn}^{100} = 0{,}045$.
9. Vorgegeben werden als Säulendimensionen: Querschnitt $A = 2$ cm²; Säulenlänge $d = 14$ cm.

Zur Überprüfung der Dimensionen wird berechnet:

10. Ungefähres Austauschervolumen zur Bindung von 100 mg Zn: max 0,5 g AT, entspricht etwa 0,4 ml AT.
11. Waschvolumen für 100 mg Fe/50 ml bei 2 cm² · 14 cm Säulendimensionen bei 3 m HCl: 149 ml.
12. Wanderung des Zn, hervorgerufen durch Lösungs- und Waschvolumen (zu berechnen aus der Gleichung $E = d \cdot A/V$).

$$d = E \cdot V/A$$

$E = 0{,}045 \qquad V = 149$ (ml) $\qquad A = 2{,}0$ (cm²);

$$d = \frac{0{,}045 \cdot 149}{2{,}0} = \frac{6{,}70}{2{,}0} = 3{,}35\,(\text{cm}).$$

Um ganz sicher den frühzeitigen Durchbruch des Zn zu vermeiden, gilt:

$$d_{ges} = d_{ber}\,(1 + 0{,}5) = 3{,}4 + 1{,}7 = 5{,}1\,(\text{cm}).$$

13. Fließgeschwindigkeiten: bei $A = 2$ cm² nicht über 150 ml/Std.
14. Zusammenfassung:
    Lösungsvolumen: möglichst klein, um 50 ml
    Angewendete Säulendimension: $d = 8$—10 (cm)*
    $A = 2{,}0$ (cm²)
    Säurekonzentration zur Trennung: 3,0 m
    Waschvolumen für Fe:
    gemessen: 110—150
    angewendet: 200
    Elutionssäurekonzentration für Zn: $< 0{,}05$
    Elutionsvolumen für Zn: angewendet: 100—150

Zusammenfassung.

Für 3 verschiedene Elementsysteme und jeweils 2 verschiedene Gewichtsverhältnisse wurden Belegzahlen über die quantitative Trennungsmöglichkeit mit Hilfe eines Anionenaustauschers in salzsaurer Lösung

* Um auch die gleiche Säule für größere Zn-Mengen verwenden zu können, wurde eine größere Säulenlänge gewählt. Über die Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstanten siehe VI. Mitteilung (in Vorbereitung).

gegeben. Ferner zeigt ein Berechnungsschema, wie man vor Versuchsbeginn aus den in früheren Mitteilungen gemachten Zahlenangaben die Säulendimensionen festlegen kann.

Literatur.

[1] Jentzsch, D., u. I. Frotscher: diese Z. **144**, 17 (1955). — [2] Jentzsch, D., u. I. Pawlik: diese Z. **146**, 88 (1955).

Dipl.-Chem. Dr. D. Jentzsch, Dresden A 53, Mendelssohn-Allee 26.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Literatur. G. Charlot, D. Bézier und R. Gauguin[1]: *Analyse qualitative rapide des Cations.* 2., umgearbeitete Auflage. XII, 52 Seiten mit 5 Abbildungen. Verlag Dunod, Paris 1955. Preis br. 450 ffr.

Das Schnellverfahren der qualitativen Analyse der Kationen von Charlot u. Mitarb.[1] beruht darauf, daß man jedes einzelne Kation unmittelbar in der ursprünglichen Lösung unter Verzicht auf einen Trennungsgang nachweist. Man erhält auf diese Art rasch einen Überblick über die Bestandteile der Probe, die in Mengen von wenigstens 0,1—1 % zugegen sind. Das Verfahren ist auf die häufiger vorkommenden Elemente beschränkt. Zum Nachweis sind empfindliche Reaktionen ausgewählt und es werden die Maßnahmen angegeben, um Störungen durch die 100 bis 1000fache Menge der Begleitstoffe auszuschalten. Gegenüber der ersten Auflage sind in der vorliegenden zweiten Ausgabe verbesserte Methoden zum Nachweis der Erdalkalimetalle, ferner neue Reaktionen für Hg, Cu und Bi beschrieben. Das Büchlein kann zum Studium des interessanten Analysenverfahrens bestens empfohlen werden.

A. Schleicher: *Qualitative Schnellanalyse*, zusammengestellt nach den Arbeiten von G. Charlot, D. Bézier, R. Gaugin und J. M. Odekerken. VI, 82 Seiten mit 5 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1954. Preis geb. 7.80 DM.

Das vorliegende Büchlein enthält eine Übersetzung der 1. Aufl. des Werkes „Analyse qualitative rapide des cations" von G. Charlot, D. Bézier und R. Gaugin[2], das damit den deutschen Interessenten leicht zugänglich gemacht wird. Die Arbeit von J. M. Odekerken[3] „Über die Empfindlichkeit und Spezifität von Anionenreaktionen", die mit abgedruckt ist, bildet eine willkommene Ergänzung des Verfahrens von Charlot nach der Seite der Anionen. H. Kurtenacker.

R. Mavrodineanu, H. Boiteux: *L'analyse spectrale quantitative par la flamme. I. Propriétés de la flamme. Réalisation et Utilisation. II. Analyse des émissions dans la flamme.* Mit einem Geleitwort von J. Cabannes. VIII, 247 Seiten mit 218 Abbildungen und 11 Tafeln. Verlag Masson et Cie., Paris 1954. Preis brosch. 3,800 ffr., kart. 4,300 ffr.

---

[1] Vgl. auch G. Charlot, „Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative"; vgl. diese Z. **131**, 434 (1950); **143**, 219 (1954).

[2] Vgl. die vorstehende Besprechung.

[3] Diese Z. **131**, 165 (1950); Dissertation Aachen 1950.

Der erste von R. Mavrodineanu bearbeitete Teil des Buches: „L'analyse spectrale quantitative par la flamme" behandelt im Anschluß an eine historische Einleitung in den ersten 5 Kapiteln die Eigenschaften von Flammen, Herstellung und Eigenschaften von Brenngasen, Preßluft und Sauerstoff, die Regelung und Messung von Gasverbrauch und Gasdruck, zahlreiche Brennerkonstruktionen sowie die verschiedenen Vorrichtungen zum Einbringen der Proben in die Flamme. Anschließend beschäftigt sich der Verfasser mit Aufbau und Eignung von Spektralgeräten und photographischen Platten sowie mit der Arbeitstechnik, welche bei Aufnahme von Flammenspektren anzuwenden ist. Den Abschluß des ersten Teils bildet eine sehr knappe Behandlung der „Interferenzen in der Emission der Flamme" sowie der lichtelektrischen Flammenphotometrie.

Der unter dem Untertitel: „Analyse der Emission in der Flamme" zusammengefaßte zweite Teil enthält in den Kapiteln: Über die Theorie von Atom- und Molekularspektren, die Emissionsspektren von Acetylen-Luft und Acetylen-Sauerstoff-Flammen, das Spektrum der in Acetylen-Luft- bzw. Sauerstoff-Flammen anregbaren Elemente und die Anregung in der Flamme umfangreiche theoretische Betrachtungen über die Anregung von Spektren.

Neben zahlreichen Abbildungen, einer Wellenlängentabelle der wichtigsten Analysenlinien und Banden sowie 11 Spektraltafeln enthält das gut ausgestattete Buch von Mavrodineanu und Boiteux eine reichhaltige Literaturübersicht, die auch dem erfahrenen Spektrochemiker oft von Nutzen sein dürfte. W. Schuhknecht.

Ch. Wunderly, *Die Papierelektrophorese*. 128 Seiten mit 46 Abbildungen. Verlag J. D. Sauerländer & Co., Aarau und Frankfurt a. M. 1954. Preis brosch. mit dreifarbigem Schutzumschlag 10.— DM.

Die Papierelektrophorese ist eine verhältnismäßig junge Methode der chemischen Analyse. 1939 erfunden fand sie erst 1951 größere Beachtung. Seither wird sie in den verschiedensten Zweigen der biologischen Wissenschaften angewendet. Der Verfasser, der selbst mit vielen Arbeiten zur Entwicklung des Verfahrens beigetragen hat, gibt in dem vorliegenden Werk an Hand von 548 Literaturhinweisen einen kritischen Überblick über die theoretischen Grundlagen, die Methodik und die Ergebnisse der Papierelektrophorese, besonders auf dem Gebiet der biologisch-medizinischen Analyse. Auf neue Anwendungs- und Meßmöglichkeiten wird hingewiesen. Jedem, der sich über die Papierelektrophorese unterrichten will, kann das klar geschriebene Werk bestens empfohlen werden.

G. Schwarzenbach: *Die komplexometrische Titration*. XII, 100 Seiten mit 39 Textabbildungen und 7 Tabellen. (45. Band der Sammlung „Die chemische Analyse", herausgegeben von G. Jander.) Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1955. Preis geheftet 19.— DM, Ganzleinen 21.— DM.

Die komplexometrischen Titrationen sind heute Gemeingut der analytischen Chemiker und man staunt, daß erst 10 Jahre vergangen sind, seit Schwarzenbach über seine ersten quantitativen Untersuchungen der Komplexbildung mit den heute Komplexone genannten Verbindungen berichtete. In wenigen Jahren ist eine umfangreiche Literatur über die praktischen Anwendungen der Komplexone entstanden. Die Theorie kam dabei etwas zu kurz. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, wenn Prof. Schwarzenbach in dem vorliegenden kleinen Werk auch eine übersichtliche Darstellung der Theorie der neuen Verfahren (Titrationsarten der Komplexometrie, Titrationskurven, Indicatoren, Simultantitration) gibt. Im speziellen Teil des Werkes sind Arbeitsvorschriften zur direkten und indirekten Bestimmung von 36 Metallen und Anionen enthalten. Auf die Anwendungen der Methoden in den verschiedensten Zweigen der analytischen Chemie wird hingewiesen. Das Schlußkapitel enthält eine lesenswerte Betrachtung über die Grenzen der Anwendbarkeit

der Komplexone und über die Aussichten, neue derartige Verbindungen noch umfassenderer Brauchbarkeit sowie weitere Metallindicatoren und Maskierungsmittel zu finden. Das Werk von SCHWARZENBACH kann jedem analytischen Chemiker warm empfohlen werden.

G. W. EWING, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. 430 Seiten. McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York, Toronto, London. Preis 49.— sh.

Das vorliegende Werk ist als Lehrbuch für Studierende der Chemie gedacht, die sich eine über das Normalmaß hinausgehende Kenntnis der mit apparativem Aufwand verbundenen Analysenverfahren erwerben wollen. Es ist keine Frage, daß solche Kenntnisse bei der immer steigenden Anwendung physikalischer Methoden in der Analyse sehr wichtig sind. Der Umfang der behandelten Methoden ist weit gespannt; er erstreckt sich unter anderem auf Leitfähigkeitstitration, potentiometrische Titration, Voltammetrie, Polarographie, amperometrische Titration, Dead stop-Verfahren, Elektroanalyse, coulometrische Titration, Emissionsspektralanalyse, Ramanspektrometrie, Flammenphotometrie, Spektralphotometrie, visuelle Colorimetrie, photometrische Titration, Turbidimetrie, Nephelometrie, Fluorimetrie, Ultrarotabsorption, Absorption und Streuung von Röntgenstrahlen und Elektronen, Polarimetrie, Refraktion und Dispersion, Radioaktivität als analytisches Hilfsmittel, Massenspektrometrie, Analyse von Gasen, thermische Analyse, Bestimmung von Wasser, Extraktionsanalyse (Gegenstromverteilung), Chromatographie, Ionenaustausch.

In jedem Falle werden die Grundlagen der Verfahren beschrieben und die zugehörigen Apparate an Hand von zahlreichen Abbildungen erläutert. Jedem Kapitel sind Übungsaufgaben angeschlossen, die der Studierende rechnerisch zu lösen hat. In dem zweiten, verhältnismäßig kurzen Teil des Werkes werden praktische Anweisungen für die Durchführung von 33 Übungsbeispielen gegeben, die sich auf die verschiedenen Arten elektrischer Titrationen, auf Elektroanalyse, elektrographische Tüpfelproben, Spektralanalyse, Gasanalyse, Colorimetrie usw. beziehen. Das Werk ist für die Leiter chemischer Praktika und für die Studierenden von großem Interesse, da besonders die neuen Methoden mit ihren zum Teil komplizierten Apparaturen in den üblichen Lehr- und Hilfsbüchern für den Praktikantenunterricht kaum behandelt werden.

P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry. Theory, Instrumentation and Applications to Analytical and Physical Chemistry*. XVII, 437 Seiten. Interscience Publishers Inc., New York, London 1954. Preis 11.50 $.

In dem vorliegenden Werk werden vornehmlich 3 Gruppen von elektrochemischen Laboratoriumsmethoden behandelt, die in den letzten 10 Jahren an Bedeutung gewonnen haben, nämlich die Voltammetrie, Coulometrie und die Hochfrequenzmethoden. Der Hauptteil des Buches umfaßt die Theorie dieser Verfahren, in dem letzten Abschnitt wird die apparative Seite besprochen. Bei den theoretischen Erläuterungen sind mathematische Formulierungen nicht zu vermeiden; sie bleiben aber mit einer Ausnahme auf elementarer Stufe. Nach einer kurzen Übersicht über die elektrochemischen Analysenmethoden und grundlegenden Betrachtungen über die Elektrodenpotentiale wird im ersten Hauptabschnitt ausführlich die Theorie der Kinetik der Elektrodenreaktionen und des Stofftransportes unter in weitem Bereich veränderten Bedingungen entwickelt. Von größerer unmittelbarer Bedeutung für den analytischen Chemiker sind die Ausführungen über die Coulometrie und die Elektrolyse bei konstantem Potential im 2. Abschnitt und über die Hochfrequenzmethoden im 3. Abschnitt. Dieser Abschnitt ist von C. N. REILLEY geschrieben. Eine ähnliche systematische, originelle Behandlung des Stoffgebietes

ist bisher, wie I. M. Kolthoff in dem Vorwort bemerkt, in der Literatur nicht zu finden. Das Werk kann deshalb auf besonderes Interesse bei analytischen und physikalischen Chemikern rechnen.

H. Lux: *Anorganisch-chemische Experimentierkunst.* XVII, 651 Seiten mit 358 Abbildungen im Text. Verlag Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1954. Preis brosch. 29.60 DM, geb. 31.— DM.

Das Buch ist als Gegenstück zur „Organisch-chemischen Experimentierkunst" von C. Weygand[1] gedacht. Da aber die rein apparativen Probleme in der anorganischen Chemie eine weit größere Rolle spielen als in der organischen Chemie, verzichtet der Verfasser auf die Wiedergabe präparativer Einzelvorschriften und auf die Erläuterung der theoretischen Grundlagen der einzelnen Operationen; sonst würde der Umfang des Werkes das erträgliche Maß übersteigen. In den einzelnen Abschnitten werden unter anderem behandelt: Werkstoffe und allgemeine Hilfsmittel, Messung und Erzeugung tiefer und hoher Temperaturen, Handhaben von festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen, Umsetzungen zwischen diesen, Elektrolysen, mikrochemische Arbeitsweisen usw. Das Werk ist vorwiegend als Hilfs- und Anleitungsbuch gedacht, um fortgeschrittenen Studierenden bei Bewältigung der Schwierigkeiten im anorganisch-chemischen Praktikum zu helfen. Dieser Zweck wird zweifellos erreicht.

G. Jander und H. Wendt: *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum (einschließlich der quantitativen Analyse).* 3., verbesserte Auflage. XX, 465 Seiten mit 50 Abbildungen und 1 mehrfarbigen Spektraltafel. S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1954. Preis Halbleinen 12.50 DM.

Die „Einführung" von Jander-Wendt hat sehr rasch in den Praktikumsunterricht Eingang gefunden. Kurze Zeit nach Erscheinen der 1. Auflage[2] mußte eine neue, nur wenig veränderte Auflage herausgebracht werden, der nun bereits die 3. Ausgabe folgt. Als wesentliche Abänderung gegenüber früher ist der teilweise Ersatz der „Strichformeln" der alten Schreibweise durch die moderne Elektronenschreibweise anzuführen. Mit Rücksicht auf den heterogenen Benutzerkreis des Buches wurde aber darauf verzichtet, die alten Formeln ganz fallen zu lassen. Die vielen Vorzüge des Werkes wurden schon anläßlich der Besprechung der 1. Auflage hervorgehoben. Die damals geäußerte Erwartung, daß das Buch weite Verbreitung finden werde, hat sich erfüllt. H. Kurtenacker.

R. E. Dood und P. L. Robinson: *Experimental Inorganic Chemistry. A guide to laboratory practice.* CII, 424 Seiten mit 162 Abbildungen. Verlag Elsevier Publishing Company Amsterdam, Houston, London, New York 1954. Preis 26.— DM.

Das Buch will dem Studierenden die Möglichkeit geben, in einem einzigen Band einen Überblick über jene allgemein gebräuchlichen Verfahren zu erhalten, die sich als besonders wertvoll bei der Bearbeitung anorganischer Fragen erwiesen haben. Es werden im 1. Abschnitt zunächst die gebräuchlichen Apparate und Mikrogeräte behandelt, ferner Fällung, Kristallisation, Filtration, Wägung usw., um schließlich ausführlich auf Temperaturmessung und automatische Temperaturkontrolle einzugehen. Im 2. Kapitel werden die Handhabung von Gasen und speziell die Vakuumtechnik besprochen, nachdem zuvor das Arbeiten mit Glas, Pumpe, Manometer, Schmiermittel usw. erörtert ist. Der 3. Abschnitt behandelt die Erzeugung und Reinigung von Gasen, von denen 120 einzeln besprochen werden. Im 4. Abschnitt wird auf 42 Flüssigkeiten wie Wasser, Alkalien, Säuren und Lösungsmittel in

[1] Vgl. diese Z. **130**, 89 (1949/50).

[2] Vgl. diese Z. **132**, 37 (1951).

ähnlicher Weise eingegangen. Ferner werden in einem 5. Abschnitt Kolloide und disperse Systeme besprochen. Im 6. Kapitel werden physikalische Methoden wie Schmelz- und Gefrierpunktsbestimmung, Viscosität, Ramanspektren, magnetische Messungen usw. erörtert. Jedes Kapitel ist mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis versehen, so daß dem Leser die Einsicht in die Originalliteratur ermöglicht wird. Es liegt somit ein Buch vor, das dem Studierenden bei Fortschreiten seiner Arbeit eine ausgezeichnete Einführung in alle jene Verfahren vermittelt, die im analytischen Praktikum nicht erarbeitet werden. Das Buch wird sich daher auch in Deutschland viele Freunde erwerben. A. Gehring.

A. Eucken und R. Suhrmann: *Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben.* 4. Aufl., XII, 329 Seiten mit 118 Abbildungen. Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1954. Preis 15.— DM.

Die bekannten „Praktikumsaufgaben" von Eucken sind nun schon weit mehr als 20 Jahre in Gebrauch und haben vielen Generationen von Studierenden das Eindringen in die Arbeitsmethoden der physikalischen Chemie erleichtert. Sie werden diese Aufgabe auch in Zukunft bestens erfüllen. Die vorliegende 4. Auflage ist gegenüber den früheren Auflagen wenig verändert.

W. Hückel: *Lehrbuch der Chemie. Erster Teil. Anorganische Chemie.* 6., neubearbeitete Auflage. XXI, 726 Seiten, 75 Abbildungen, 5 Tafeln und 1 farbige Spektraltafel. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., Leipzig 1955. Preis geb. 18.— DM.

Das „Lehrbuch der Chemie" kann auf ein fast 20jähriges Bestehen zurückblicken. Es stellt die Niederschrift der Grundvorlesung dar, die Studierenden verschiedener Fakultäten (z. B. Medizinern) das Verständnis der Chemie nahebringen soll. — Die vorliegende 6. Auflage führt die bewährten Grundlagen des Buches auf die neueste Zeit weiter. Wie früher sind aus didaktischen Gründen die einzelnen Elemente nicht einfach nach dem periodischen System aneinandergereiht. Sie sind ihrer Bedeutung entsprechend geordnet (z. B. eröffnet das Eisen die Reihe der Schwermetalle), oder es werden die begrifflichen Schwierigkeiten (z. B. die Behandlung der Chlorsauerstoffverbindungen) durch Einschaltung einfacherer Betrachtungen erleichtert. Man findet immer wieder das Bestreben, dem jungen Naturwissenschaftler, ohne ihn mit zu vielen Einzelheiten zu belasten, die großen Zusammenhänge aufzuzeigen und so das Verständnis des ganzen Gebietes zu erleichtern. H. Kurtenacker.

Spektralanalyse. *Die Anwendung eines horizontalen Wechselstrombogens* zur Erregung des Spektrums von Erzen und Mineralien bietet nach A. K. Rusanov und V. M. Alekseeva[1] wesentliche Vorteile, besonders dann, wenn Bestandteile von verschiedener Flüchtigkeit quantitativ zu erfassen sind. Während im Gleichstrombogen die Verteilung der Linien in komplizierter Weise von der Temperatur und den Konzentrationsverhältnissen der verschiedenen Atome innerhalb des Bogens abhängt, ist sie im horizontalen Wechselstrombogen symmetrisch und nur wenig von den Eigenschaften der Elemente und der Flüchtigkeit der Verbindungen abhängig. Die fein gepulverte Erzprobe wird mit Strontiumsulfat und Graphitpulver gemischt in 2 mm weite Öffnungen eingefüllt, die in die Spitzen der Elektroden eingefräst sind. Der mit Wechselstrom von 15 A, 220 V, bei 4 mm Elektrodenabstand, gespeiste Bogen nimmt die Form einer aufsteigenden Zunge an.
W. Antoni.

[1] Ž. anal. Chim. 9, 183—192 (1954) [Russisch]. Lehr- u. Forsch.-Inst. mineral. Rohstoffe, Moskau.

A. Rodríguez-Pérez[1] vergleicht die *Brauchbarkeit der Kupferelektrode mit der der Kohleelektrode.* Er kommt auf Grund eigener jahrelanger Erfahrung und spezieller Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Kupferelektrode in keiner Weise hinter der Kohleelektrode zurücksteht. Auf Grund der Strahlungen und Eigenbanden ist es günstiger im UV-Bereich mit Kohleelektroden und im sichtbaren Bereich mit der Cu-Elektrode zu arbeiten. Ein gewisser Gehalt an Verunreinigungen ist auch bei der hochgereinigten Kohleelektrode, die zudem noch teurer und schwer zu beschaffen ist, nicht zu vermeiden und es lassen sich in der Kohle mehr Spuren an verschiedenen Elementen nachweisen, als bei der elektrolytisch gereinigten Cu-Elektrode. Irmgard Schweitzer.

F. A. Pohl[2] berichtet über die *spektrochemische Bestimmung von Verunreinigungen in Reinststoffen.* Diesem Problem kommt besondere Bedeutung zu, weil sich gerade die kleinsten Gehalte an Verunreinigungen häufig relativ stark auswirken, zu deren Nachweis auch bei spektrochemischen Verfahren eine Anreicherung notwendig ist. Verf. zeigt am Beispiel einer spektrochemischen Spurenanalyse von Reinstaluminium, daß es mit geeigneten Verfahren möglich ist, durch Fällung mit Spurenfängern alle in Frage kommenden Elemente in zwei Arbeitsgängen zu erfassen. Das Verfahren ist bereits früher ausführlich beschrieben worden[3].
J. van Calker.

Über eine Methode zur Beseitigung der störenden Wirkung der Cyanbanden in der chemischen Spektralanalyse berichten L. Erdey und E. Gegus[4]. Sie schmelzen in der Bohrung der unteren Kohleelektrode Kaliumpyrosulfat oder Kaliumbromat, legen die Substanz in Pulverform darauf oder vermischen diese im Verhältnis 1:1. Hierdurch verschwinden die Cyanbanden und die zwischen 3300—4600 Å liegenden empfindlichen Linien von Chrom, Blei, Molybdän, Eisen, Kobalt, Strontium und Seltenen Erden werden auswertbar. In dieser Weise wurde die qualitative Analyse von diese Metalle enthaltenden Mineralien und von Tonerde ausgeführt. Die Analyse von Chrom, Blei und Eisen enthaltendem Kochsalz wurde quantitativ ausgeführt. Für die Bestimmung von Chrom diente Molybdän als Bezugselement, als Linienpaar wurde Cr 4254,35I/Mo 3902,96 I verwendet.
J. Plank.

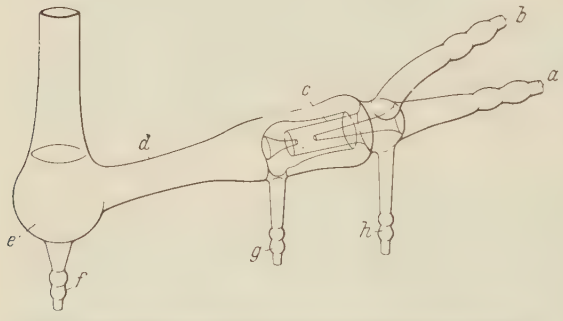


Abb. 1. Mischgefäß zur Flammenphotometrie nach Pickenhain.

Flammenphotometrie. L. Pickenhain[5] beschreibt *ein verbessertes Mischgefäß für das Flammenphotometer.* Das Gefäß (Abb. 1) vermeidet gewisse Mängel des Mischgefäßes der Fa. Zeiss, Jena. Durch *b* tritt die Preßluft, durch *a* das Acetylen in das Gefäß. Beim Durchgang durch den 3fach verschachtelten Zylinder *c*, mischen sich die Gase intensiv. *f*, *g* und *h* sind

[1] Inform. Quím. analít. **8**, 157—163 (1954). Inst. Edafologia, Fisiol. Veget., Madrid.
[2] Angew. Chem. **66**, 603—604 (1954). AEG-Laboratorium Belecke/Möhne.
[3] Pohl, F. A., diese Z. **142**, 19 (1954).
[4] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **5**, 43—63 (1954). Techn. Univ., Budapest.
[5] Dtsch. Gesundheitswes. **1954**, 1235—1236. II. med. Klinik, Charité, Berlin.

Abflüsse für das Kondenswasser. Während des Versuches sind die Abflüsse durch Klemmen verschlossen. Das Mischgefäß liefert unter gleichmäßigen Versuchsbedingungen eine ruhig brennende Flamme von konstanter Helligkeit. Das Mischgefäß muß erst nach wochenlanger Benutzung gereinigt werden. A. KURTENACKER.

Polarographie. W. VAN TONGEREN[1] hat in einer *Übersicht über die Entwicklung der Polarographie als Analysenverfahren* insbesondere die Faktoren hervorgehoben, die den Diffusionsstrom beeinflussen [Konzentration des Depolarisators, Feldstärke und Leitsalzzusatz, Strömungsvorgänge an den Elektroden (Maxima), metallische Verunreinigungen, Sauerstoffgehalt und Kapazitätsstrom]. Die Übersicht enthält ferner eine Diskussion der ILKOVIČ-Gleichung und eine Erläuterung des Prinzips gebräuchlicher Polarographen, der Differentialpolarographie, der oscillographischen Polarographie und der amperometrischen Titration.

In einem Fortschrittsbericht hat K. SCHWABE[2] über das *Wesen und die Bedeutung der Polarographie* berichtet und insbesondere auf neuere Ergebnisse auf analytischem wie methodischem Gebiet, aber auch auf Fortschritte hingewiesen, die in der Anwendung der Polarographie auf Probleme der Konstitutionsaufklärung und der Reaktionskinetik zu verzeichnen sind. Deutlich tritt als vornehmliche Aufgabe der Zukunft hervor, den Mechanismus von Elektrodenreaktionen und den Lösungsmitteleinfluß in der Polarographie eingehenderen Studien zu unterziehen.

Über die Polarographie in strömenden Lösungen berichtet W. H. JURA[3]. Als Beispiel ist die Reduktion von Cyanid in alkalischer Lösung gewählt, da die Stufenhöhe 10^{-3} bis 10^{-2} m Kaliumcyanidlösung in 0,25 m Kochsalzlösung, die 0,02 m an Natronlauge ist, bei etwa —0,3 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode sich vom Sauerstoffgehalt der Lösung nicht beeinflußt erweist, solange dieser nicht absichtlich geändert wird. (Die Lösung braucht dann nicht mit Stickstoff vorbehandelt werden.) Durchströmt die Lösung die in Abb. 1 wiedergegebene Durchflußzelle mit einer Geschwindigkeit unter 120 ml/min, so ist das Polarogramm zwischen —0,6 und 0,0 V dem in ruhender Lösung gleich, d. h. es werden echte Diffusionsströme angezeigt. Den Konzentrationsänderungen zwischen 1 und $2 \cdot 10^{-3}$ m folgt die Elektrode unter diesen Bedingungen in 1 min zu 79%, nach 2 min bereits bis zu 98%. Mittels einer Hilfspumpe kann laufend Grundlösung im erforderlichen Verhältnis beigegeben werden, doch ist die laufende Aufzeichnung des Diffusionsstroms (bei —0,21 bis —0,23 V) dann leicht durch Kriechströme gestört, so daß das Durchströmen der Zelle besser mittels geeigneter Niveaugefäße herbeigeführt wird. Unter günstigen Bedingungen ist der Gesamtfehler ± 1 bis 2%.

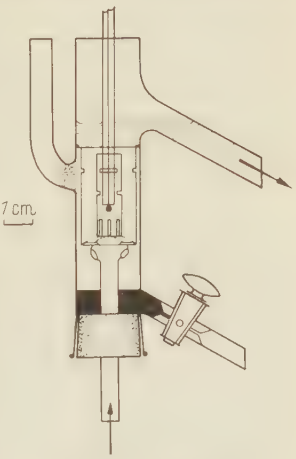


Abb. 1. Durchflußzelle zur polarographischen Analyse nach JURA.

P. A. GIGUÈRE und D. LAMONTAGNE[4] haben *Versuche mit einer Galliumtropfelektrode* ausgeführt. Für einen Ersatz der Quecksilbertropfelektrode kommt die

[1] Chem. Weekbl. **1954**, 769—777 [Holländisch].
[2] Forsch. u. Fortschr. **28**, 1—5, 48—54 (1954). Techn. Hochschule Dresden.
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1121—1123 (1954). Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn.
[4] Science (Lancaster, Pa.) **120**, 390—391 (1954). Laval Univ. Quebec (Canada).

Galliumelektrode nicht in Betracht. Der Schmelzpunkt von 29,7° C zwingt zur Verwendung höherer Meßtemperaturen, die leichte Oxydierbarkeit wirkt sich sehr nachteilig aus und eine reproduzierbare Tropfzeit läßt sich kaum erzielen. Außerdem ist die Wasserstoffüberspannung an Gallium nur gering. In luftgesättigter 0,1 n Kaliumchloridlösung besitzt die Galliumtropfelektrode ein Potential von —1,0 V, wenn es gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen wird. K. Cruse.

A. A. Vlček[1] gibt ausführliche Vorschriften *zur Reinigung von Tetramethylammoniumchlorid* und *Tetramethylammoniumjodid* für polarographische Zwecke. Bei dem ersten geht man im wesentlichen so vor, daß man etwa 100 g des käuflichen Präparates in 500 ml 99%igem Äthanol bei 40° C löst, mit $^1/_{10}$ der Menge an der freien Base versetzt (aus dem Chlorid und Ag_2O gewonnen) und das Chlorid aus dem Filtrat mit der doppelten Menge Äther ausfällt. Man filtriert wäscht mit Äthanol-Äthergemisch, löst dann nochmals in Äthanol, alkalisiert wie oben, engt die Lösung dann im Vakuum ein und läßt bei 5° C kristallisieren. Nach dreimaligem Umkristallisieren erhält man ein Präparat, das in wäßriger Lösung ein Potential von — 2,5 V bei einem Reststrom von fast Null erreichen läßt. Bei Herstellung neutraler Salze muß sogar das Kohlendioxyd der Atemluft ausgeschlossen werden, da sonst bei — 2,0 bis 2,4 V eine flache Stufe beobachtet wird. — Die Reinigung von Tetramethylammoniumjodid ist ähnlich durchzuführen und gelingt wegen seiner geringeren Löslichkeit sogar etwas leichter als die des Chlorids. Ein besonders reines Jodid gewinnt man jedoch so, daß man in einem versilberten Gefäß eine gesättigte Lösung von Tetramethylammoniumchlorid in 99 Vol%igem Äthanol herstellt und Silberoxyd in großem Überschuß zufügt. Man filtriert nach 48 Std ab und leitet unter Kühlung mit Eis in das Filtrat gasförmigen Jodwasserstoff ein, der vorher durch Glaswatte mit rotem Phosphor streicht und mit Äthanol gewaschen wird. Das entstehende Jodid fällt in feinen Kriställchen aus. Die Neutralisation führt man bis zu 80% durch, unter Kontrolle des p_H-Wertes von etwa 9 mit Reagenspapier. Den Niederschlag wäscht man nach dem Abfiltrieren mit 80 Vol%igem Äthanol. Mit diesem Präparat erzielt man in wäßrigen Lösungen ein Potential bis zu — 2,7 V. H. Freytag

Coulometrische Titrationen. In einer kurzen Zusammenfassung über die *Grundlagen der coulometrischen Titration*, in der vor allem auf die Ausführung mit konstantem Strom eingegangen wird, und in der die bekannten Vorteile aufgezählt sind (Titration ohne Standardlösung, mit unbeständigen Titranden, neben Verunreinigungen, im Mikromaßstab, bei konstanter Ionenkonzentration, von gefährlichen Lösungen in großem Abstand und automatische Titrationen), wird von C. N. Reilley[2] insbesondere die Titration von Arsenit mit elektrolytisch entwickeltem Jod und mit visueller Endpunktsanzeige als eine sehr einfache und doch sehr zuverlässig ausführbare Titration hervorgehoben und zu ihrer schulmäßigen Übung ein einfaches Laboratoriumscoulometer beschrieben.

Von N. Bett, W. Nock und G. Morris[3] wurde ein neues *coulometrisches Titriergerät* beschrieben, das für automatische acidimetrische Titrationen ausgerüstet ist und vermittels dreier, parallel geschalteter Generatorzellen (Abb. 1), die als Ab-

[1] Chem. Listy **47**, 1669—1670 (1953) [Tschechisch]. Polarogr. Inst. Prag.

[2] J. chem. Educat. **31**, 543—545 (1954). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).

[3] Analyst (London) **79**, 607—616 (1954). Imp. Chem. Ind. Ltd., Stevenston, Ayrshire (England).

änderung der Zelle nach D. D. DE FORD, C. J. JOHNS und J. N. PITTS[1] aufzufassen sind, mit Stromstärken bis zu 1,3 A, d. h. beispielsweise 25 ml 0,1 n Säure oder Base in knapp 5 min zu titrieren erlaubt. — Der genau beschriebene Autotitrator arbeitet mit Netzspannung, die gleichgerichtet, jedoch weiter nicht stabilisiert wird. Die Elektrolysestrommenge wird dafür einfach über einen Meßmotor als Integrator an einem angeschlossenen Zählwerk abgelesen. Der Endpunkt der Titration wird durch eine p_H-Hilfskette angezeigt; das von ihr gesteuerte Schaltschütz spricht auf p_H-Änderungen von 0,05 an. Es sind außerdem durch die Hilfskette automatisch gesteuerte Relais eingebaut, die den Zufluß des Generatorelektrolyten (100 g Natriumsulfat im Liter) regeln, so daß zunächst schnell mit voller Stromstärke und bei Annäherung an den Endpunkt nur mit 250 mA titriert wird. Der Zufluß des Elektrolyten (nicht unter 10 ml/min) erfolgt aus Büretten über Sperrventile.

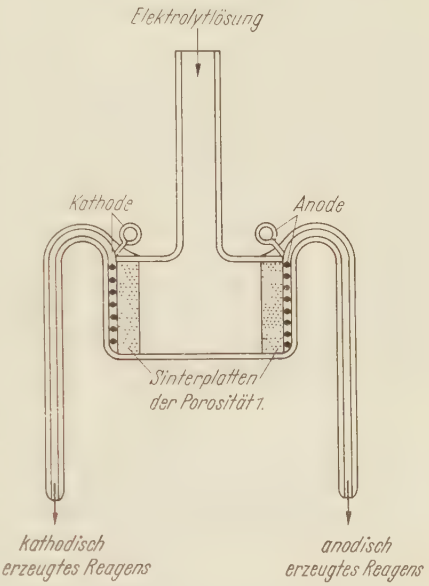


Abb. 1. Generatorzelle für hohe Stromstärken nach BETT u. Mitarb.

Acidimetrische Titrationen lassen sich auf $\pm 0{,}2\%$ genau reproduzieren. Wird die Endpunktsanzeige nach G. KNOWLES und G. F. LOWDEN[2] verwendet, dann können auch jodometrische Titrationen (Jod wird aus 5%iger Kaliumjodidlösung entwickelt) ausgeführt werden, deren mittlere Abweichung etwas größer ist ($\pm 0{,}26\%$).

K. CRUSE.

Elektrometrische Titrationen. *Massive Chromelektroden* lassen sich nach Versuchen von A. R. TOURKY, I. M. ISSA und H. KHALIFA[3] ebenso gut wie Platinelektroden bei elektrometrischen Titrationen als Indicator in der Acidimetrie sowie bei Redoxtitrationen verwenden. Chromelektroden arbeiten gut reproduzierbar, wenn sie zuvor in Pufferlösung getaucht werden (maximal 1 Std), sie zeigen dann konstante Potentiale, die sich zwischen p_H 3 und 10 auch linear mit dem p_H-Wert, allerdings mit einem NERNST-Faktor von nur 48,5 mV bei 30 °, ändern. Die Potentialsprünge im Äquivalenzpunkt liegen bei Titration einbasischer Säuren zwischen 150 und 250 mV, bei zweibasischen sind zwei Sprünge vorhanden, wobei der zweite als der größere 80—150 mV beträgt. — Bei Prüftitrationen an 12 verschiedenen Säuren mit 0,2 m Natronlauge liegt der Fehler zwischen $-0{,}13$ und $+0{,}36\%$. Bei 10 verschiedenen Beispielen einer Redoxtitration sind die Potentialsprünge zwar kleiner beobachtet worden als an der Platinelektrode, doch treten an Chromelektroden dennoch keine größeren Fehler auf. Die Chromelektrode ist nicht allein in alkalischer sondern auch in mäßig saurer und sogar in stark reduzierender Lösung anwendbar, ohne daß ihre Passivität aufgehoben wird.

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 941 (1951); vgl. diese Z. **136**, 127 (1952).
[2] Analyst (London) **78**, 159 (1953).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 563—568 (1954). Univ. Kairo (Ägypten).

P. L. Allen und A. Hickling[1] haben den *Mechanismus der Funktion von Indicatorelektroden* aus Platin, Gold oder Graphit bei argentometrischen Titrationen näher untersucht und gelangen zu folgenden Feststellungen: Die Titrationskurven bei der Titration von Chlorid mit Silbernitrat sind in den Potentialeinstellungen *vor* dem Äquivalenzpunkt stark von der Vorbehandlung der Elektroden (Ätzen mit konz. Salzsäure in der Kälte bzw. in der Wärme, mit 50%igem Ammoniak, anodische oder kathodische Vorpolarisation in 1 n Schwefelsäure) abhängig, münden jedoch bei Überschreiten des Äquivalenzpunkts in stets gleiche Werte. Wird eine reine Platinelektrode in Silbernitratlösung eingetaucht, so überzieht sie sich je nach Konzentration der Lösung langsam oder schneller mit einer Silberschicht, so daß ihre Funktion schließlich der einer Silberelektrode gleich wird. Die Silberbedeckung kann analytisch auch nachgewiesen werden. Es ist daher stets eine Mindestkonzentration an Silber-Ionen zur Anzeige der Potentialänderungen erforderlich, und je stärker die Platinoberfläche zuvor anoxydiert ist, desto größer muß die Silber-Ionenkonzentration sein bzw. desto später mündet die beobachtete Titrationskurve in die an einer reinen Silberelektrode ein, wie auch an Titrationen von Cyanid belegt wird. Analoge Feststellungen werden bei Verwenden von Gold- oder Graphitelektroden gewonnen, die sich zusätzlich durch Spannungsdifferenzen auch nach dem Äquivalenzpunkt auszeichen, die jedoch nur Parameter sind und wofür Zwischenprodukte verantwortlich sein sollen.

Herstellung, Reproduzierbarkeit und Standardpotentiale von Silber-Silberhalogenidelektroden in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen werden von G. J. Janz und H. Taniguchi[2] in einer umfassenden Übersicht (über 100 Literaturzitate) referiert. Auf diese für den Analytiker sehr wertvolle Übersicht kann ihres Umfanges wegen leider nur hingewiesen werden.

Die potentiometrischen Untersuchungen mit Reaktions- und Bezugsindicatorelektroden ohne Salzbrücken in nichtwäßrigen Medien[3] hat E. Bishop[4] auf die Jodometrie ausgedehnt. Da die Wasserstoff-, Chinhydron- und Antimonelektrode nicht allein Wasserstoff- sondern auch Redoxelektroden darstellen, sind sie nur in Einzelfällen in der Oxydimetrie als Bezugsindicator, und nur die Glaselektrode ist allgemein auch hier als solcher zu verwenden. Findet zwischen Bezugs- und Reaktionsindicatorelektrode keine chemische Reaktion statt, auch wenn keine Salzbrücke verwendet wird, dann können alle Elektroden als Bezugsindicatoren dienen. Allerdings wechselt das Verhalten beispielsweise einer Silberbezugselektrode mit den Versuchsbedingungen. Wird Jodid zwischen einer Silber- und einer Platinelektrode mit einem Oxydans (z. B. Kaliumcyanoferrat(III) oder Chloramin T) titriert, dann polarisiert sie sich wie die Platinelektrode, d. h. die Potentialdifferenz bleibt konstant und eine Titration ist nicht möglich. Verwendet man aber starke Oxydantien (Cersulfat, Permanganat), dann erhält man im Äquivalenzpunkt eine Potentialdifferenz, die gut reproduzierbar in der Höhe zwischen 40 und 160 mV als Maximum das Ergebnis anzeigt. Liegt ein Jodidüberschuß neben Jod vor, und soll das Jod titriert werden, dann formt sich die Silberelektrode schnell in eine Jodidelektrode um und liefert gegen die Platinelektrode die bekannten Titrationskurven.

Das Verhalten einer Antimonbezugsindicatorelektrode wird durch die Existenz zweier Wertigkeitsstufen des Antimons kompliziert. Bei einer Titration von Jod-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 467–474 (1954). Univ. Liverpool (England).

[2] Chem. Reviews **53**, 397—437 (1953). Rensselaer Polytechn. Inst., Troy, N. Y.

[3] Bishop, E.: Analyst (London) **77**, 672 (1952); vgl. diese Z. **140**, 51 (1953).

[4] Analyst (London) **78**, 149–159 (1953). Univ. Durham King's College, Newcastle-on-Tyne (England).

lösungen mit Reduktionsmitteln treten dennoch keine Fehler auf. Da der dreiwertige Zustand bevorzugt ist, stellt sich das Potential der Antimonelektrode in reduzierender Lösung schnell und gut ein, so daß sie zur Titration von Sn^{II}, Thiosulfat, As^{III} und Sb^{III} mit Jodlösung gut anwendbar ist. Unregelmäßigkeiten treten erst nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes auf. Bei umgekehrter Titration muß daher zu Beginn der Messung die langwierigere Einstellung des Gleichgewichtspotentials des Sb^{V} abgewartet werden.

Bezeichnenderweise ist die Meßgenauigkeit an solchen Ketten gegenüber denen mit Salzbrücken stark erhöht ($\pm$ 1 mV), da es sich um Messungen zwischen Metallelektroden, also um Ketten geringen inneren Widerstands handelt. Die außerordentlich hohe Meßempfindlichkeit sinkt jedoch im Äquivalenzpunkt sprunghaft ab, wenn z. B. Jod mit Reduktionsmitteln titriert wird, d. h. die Empfindlichkeit ist in reduzierender Lösung sehr gering[1]. Wie bei Fällungstitrationen[2] erfolgt außerdem die Gleichgewichtseinstellung an diesen Bezugselektroden statt in 4—6 min (bei Ketten mit Kalomelelektrode und Salzbrücke) nur in der halben Zeit[1].

Wird die Glaselektrode in Lösungen mit einem p_H-Wert über 2 verwendet oder werden Arsen- oder Antimonlösungen titriert, so muß gepuffert werden. Da die Normalpotentiale des As- und Sb-Redoxsystems mit sinkendem p_H-Wert steigen, sind die Potentialsprünge bei Titrationen in Acetatpufferlösungen kleiner als in Hydrogencarbonatpufferlösungen. Letztere sind zu Titrationen mit Thiosulfat nicht geeignet, es werden dann besser Acetatpuffer, Essigsäure, verd. Schwefelsäure, verd. Salzsäure, Tartratpuffer oder Tartrat-Hydrogencarbonatlösungen verwendet. Se, Cu, Cr, Zn, Mn und Ce sind ohne Einfluß. Mit arseniger Säure oder Thiosulfat können also in dieser Anordnung Selenit, Kupfer, Wasserstoffperoxyd, Sulfid, Permanganat, Cerat, Dichromat, Jodat, Bromat, Cyanoferrat(III) und Vanadat titriert werden. Verlangt die Titration für die Glaselektrode zu hohe Säurekonzentrationen, so wird die Lösung nach der Jodabscheidung mit überschüssiger Natriumacetatlösung versetzt oder mit Natronlauge bei Gegenwart von Weinsäure annähernd neutralisiert und dann titriert. Saures Kaliumtartrat als Fällung stört nicht.

Es wurden zahlreiche Anwendungsbeispiele angeführt. Der Vergleich sämtlicher Ergebnisse mit gleichen Messungen an Ketten mit Kalomelelektrode und Salzbrücke beweist eindeutig die Zuverlässigkeit der neuen Bezugsindicatorelektroden.

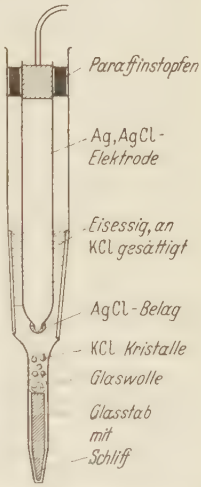


Abb. 1. Isolierte Silber-Silberchloridbezugselektrode nach GLENN.

Eine isolierte Silber-Silberchloridbezugselektrode (Abb. 1) für potentiometrische Titrationen in Eisessig beschreibt R. A. GLENN[3]. Durch die Trennung vom Titriergemisch werden Unregelmäßigkeiten in der Anzeige beim Äquivalenzpunkt, wie sie bei Verwendung der Elektrode nach J. S. FRITZ[4] bei der Titration von Stickstoffbasen auftreten, eliminiert und zuverlässige Werte, auch bei automatischen Titrationen, erhalten. K. CRUSE.

[1] An der Glaselektrode werden diese Erscheinungen nicht beobachtet.

[2] Analyst (London) **78**, 149—159 (1953). Univ. Durham King's College, Newcastle-on-Tyne (England).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1916—1917 (1953). Carnegie Inst. Technol., Pittsburgh, Pa. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **22**, 1028 (1950); vgl. diese Z. **134**, 123 (1951/52).

Eine einfache Methode zur automatischen Registrierung bei elektrometrischen Titrationen beschreibt K. ENGELTHALER[1]. Man taucht in die zu titrierende Lösung (Abb. 1) die Indicator- und die Bezugselektrode (E_1, E_2), sowie einen Rührer M und läßt die Maßflüssigkeit aus der MARIOTTEschen Flasche B durch das Capillarrohr K mit konstanter Geschwindigkeit von 5—7 ml/min zu der Lösung fließen. Zur Registrierung des Stromes dient die übliche polarographische Einrichtung mit einem Galvanometer von der Empfindlichkeit $3{,}6 \cdot 10^{-9}$ A/mm und dem inneren Widerstand 150 Ω. Der Strom bleibt während der Titrationsdauer praktisch konstant, bis er sich im Äquivalenzpunkt sprunghaft ändert. Auf dem Diagramm (Galvanometeranzeige gegen die Zeit) wird die Länge des horizontalen Teiles der Kurve gemessen. Sie ist der Zeit, also auch (bei gleichmäßigem Zulauf der Maßflüssigkeit) dem Volumen an verbrauchter Maßflüssigkeit proportional. Zur Auswertung führt man unter genau den gleichen Bedingungen Titrationen einer Lösung mit bekanntem Gehalt aus. Das Verfahren ist einfach und rasch durchführbar und eignet sich sehr gut als Betriebs- und Kontrollmethode. Als Beispiele werden angeführt die Titration von 0,2 n Salzsäure mit Lauge (Elektroden: Antimon- und gesätt. Kalomelelektrode) und die H_2O_2-Titration mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung (Platin- und gesätt. Kalomelelektrode).

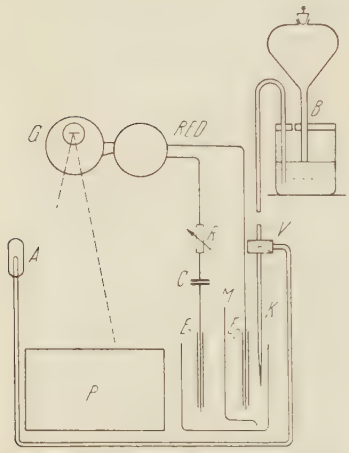


Abb. 1. Apparat zur selbsttätigen Registrierung von elektrometrischen Titrationen nach ENGELTHALER. *G* Galvanometer, *RED* Empfindlichkeitsreduktor, *R* Regulierwiderstand, E_1, E_2 Elektroden, *M* Rührer, *B* MARIOTTEsche Flasche, *K* Capillare, *V* Schalter, *A* Glühlampe, *P* Registriertrommel des Polarographen.

A. KURTENACKER.

Ein neues potentiometrisches Differentialtitrierverfahren beschreibt GY. PACZOLAY[2]. Das Verfahren beruht darauf, daß man an einen aus OHMschem Widerstand und Kondensator bestehenden Stromkreis eine zeitlich veränderliche Spannung E anlegt und dann vom Widerstand eine dem Differentialquotienten $\Delta E / \Delta t$ entsprechende Spannung abnehmen kann, falls Widerstand und Kondensator richtig bemessen sind. In die zu titrierende Lösung taucht eine Indicatorelektrode, die mit einer Kalomelelektrode die zeitlich wechselnde Spannung des Stromkreises liefert, während zur Lösung die Maßlösung zutropft. Da die Beobachtung des gleichmäßigen Zutropfens, Ablesen des Volumens der Maßlösung und der Spannungsänderung schwierig ist, werden bestimmte Anteile der Maßlösung zugegeben und mittels eines Rührers beständiger Umdrehungszahl gleichmäßig vermischt. Hierdurch wird die zeitliche Spannungsänderung erreicht und der maximale Ausschlag des angeschlossenen Röhrenvoltmeters zeigt den Äquivalenzpunkt an. Anfangs werden größere Anteile der Maßlösung zugegeben, in der Nähe des Äquivalenzpunktes aber einzelne Tropfen. Bei den Versuchen wurden die Kapazität des Kondensators zwischen 2000 pF und 1800 μF und der Widerstand zwischen 100 Ω und 0,1 mΩ verändert. Die besten Ergebnisse wurden erhalten, wenn 100 R = 1/C

[1] Chem. Listy **48**, 1572—1573 (1954) [Tschechisch]. Inst. f. Technol. für Grobkeramik, Horni Bříza (ČSR).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 198—200 (1953) [Ungarisch]. Techn. Univ., Veszprém (Ungarn).

war. Die Auswertung erfolgt graphisch aus dem Zusammenhang der verbrauchten Milliliter Maßlösung und beobachteten Spannung. — Die Methode hat den Vorteil, daß keine besondere Apparatur erforderlich ist, um die wohlbekannten Vorzüge der Differentialtitration zu erreichen. Am Beispiel der Fe^{++}-MnO_4^--Titration wird gezeigt, daß das Verfahren scharfe Resultate gibt. J. Plank.

Ein differential-potentiometrischer Titrierautomat wurde von H. V. Malmstadt und E. R. Fett[1] entwickelt, wobei eine vorherige Kenntnis des Endpunktpotentials nicht notwendig ist. Weitere Vorteile dieser Neuentwicklung sind in der Einfachheit der Konstruktion zu sehen; Instrumenteneinstellungen vor einer Titration sind nicht notwendig, auch können verschiedene Bezugselektroden verwendet werden, deren Potential nicht bekannt sein muß. Das Instrument ergab bei seiner Erprobung an zwei Redoxsystemen eine ausgezeichnete Genauigkeit; es ist jedoch nicht geeignet für Titrationen, bei denen sich das Gleichgewicht nur langsam einstellt. Im Original sind eingehende Angaben über Aufbau und Arbeitsweise des Titrierapparates zu finden. H. Schmidt, Wiesbaden.

C. F. Tubbs[2] hat eine einfache, rein empirische Methode zur *Auswertung potentiometrischer Titrationskurven* angegeben. Legt man an die beiden gekrümmten Teile der S-Kurve transparente Schablonen mit konzentrischen Kreisen derart an, daß sich der Kurvenzug möglichst weitgehend mit einem der Kreise deckt, markiert den Mittelpunkt dieses Kreises und verbindet die für beide Kurventeile so erhaltenen Kreismittelpunkte durch eine Gerade, so schneidet diese den Kurvenzug sehr nahe am Wendepunkt, d. h. also am gesuchten Äquivalenzpunkt.

Die potentiometrische Differenzierung einiger anorganischer Kationen ist nach C. W. Pifer, E. G. Wollish und M. Schmall[3] möglich, wenn die Basizität ihrer Acetate in Eisessig-Chloroformgemischen als Maß verwendet und an der Kette Glaselektrode gegen Kalomelelektrode mit 0,01 n Überchlorsäure in Dioxan titriert wird. Die Basizität von Kalium- und Natriumacetat z. B. ist so stark verschieden, daß das Gemisch zwei deutlich getrennte und gut auswertbare Potentialsprünge in den Äquivalenzpunkten aufweist, wie sie auch an Gemischen von Kalium- und Lithiumacetat, Ammonium- und Natriumacetat bzw. Lithiumacetat beobachtet werden. Die titrierten Mengen lagen bei jeweils 2 ml einer Lösung von einigen 100 mg in 100 ml Eisessig, die mit 100 ml Chloroform versetzt wurden. Grundsätzlich können Kalium- und Ammoniumacetat als stärkste Basen (in Eisessig-Chloroform!) neben den Acetaten von Ba, Cd, Ca, Pb, Li, Mg, Ni, Ag, Na, Sr und Zn bestimmt werden. Gemische der Kationen der letzten Gruppe liefern jedoch keine getrennten Potentialsprunge. Ihre Basizität ist mit der von n-Butylamin vergleichbar, das deutlich stärker ist als Pyridin. K. Cruse.

Die potentiometrische Bestimmung zweier schwacher Säuren nebeneinander sieht man im allgemeinen dann als durchführbar an, wenn für beide Säuren ausgesprochene Sprünge in der Titrationskurve zu beobachten sind, d. h. wenn ihre Dissoziationskonstanten genügend verschieden sind. A. Frisque und V. W. Meloche[4] zeigen aber, daß die Nebeneinanderbestimmung mitunter auch dann möglich ist, wenn auf der Titrationskurve nur ein scharfer Sprung auftritt. Die Verff. berechnen theoretisch den optimalen pH-Wert, bei welchem der Titrationsfehler möglichst klein ist, und erläutern an einem Beispiel die Durchführung der Bestimmung.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1348—1351 (1954). Univ. Urbana, Illinois (USA).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1670—1671 (1954). Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y.
[3] Analyt. Chemistry **26**, 215—217 (1954). Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N.J.
[4] Analyt. Chemistry **26**, 468—471 (1954). Univ. Madison, Wis. (USA).

Wenn die beiden Säuren in stark verschiedenen Konzentrationen vorliegen, ist der relative Fehler für die in kleinerer Konzentration vorhandene Säure groß. Ebenso ist der Fehler groß, wenn die Dissoziationskonstanten der beiden Säuren zu nahe beieinander liegen. A. Schleicher.

Bei der potentiometrischen Titration sehr schwacher Basen wie tertiärer Amine, Pyridin u. a. erreicht man nach Untersuchungen von J. S. Fritz und M. O. Fulda[1] schärfere Potentialsprünge und dadurch eine bessere Erkennbarkeit des Titrationsendes, wenn man dem Lösungsmittel (z. B. wasserfreier Essigsäure, Nitromethan u. a.) zur völligen Entfernung der letzten Wasserspuren Essigsäureanhydrid zusetzt. Als Beispiele werden angeführt die Perchlorsäuretitration von Lithiumnitrat in Essigsäure-Essigsäureanhydrid, von Coffein in Nitromethan mit 5% Essigsäureanhydrid u. a. Primäre und sekundäre Amine lassen sich so nicht bestimmen. In einem Gemisch aus 80% Nitromethan und 20% Essigsäureanhydrid lassen sich potentiometrisch mit Perchlorsäure titrieren: *Triphenylmethanol, Coffein, Theobromin, Theophyllin, 8-Nitrochinolin, 5,7-Dichloro-8-oxychinolin, Benzthiazol* u. a. Neben der potentiometrischen Endpunktsbestimmung ist auch die Verwendung von Indicatoren wie Methylviolett, Neutralrot möglich. K. Brodersen.

In einer Arbeit über die potentiometrische Deutung einiger Titrationen bringen F. Sierra und O. Carpena[2] die fallende Acidität und die steigende Basizität der Reihe Cl, Br, J in Zusammenhang mit der Adsorptionsmöglichkeit und dem p_H-Wert an der Oberfläche der entsprechenden Niederschläge mit Ag-Ionen. An Hand mehrerer Kurven deuten sie in Übereinstimmung mit ihrer Annahme die p_H-Verhältnisse. Irmgard Schweitzer.

Potentiometrische Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten und von kleinsten katalytisch wirksamen Stoffmengen. F. L. Hahn[3] weist erneut darauf hin, daß sich entsprechend früheren Arbeiten[4] durch katalytisch wirksame Stoffmengen gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeiten vorteilhaft potentiometrisch verfolgen lassen. Als Beispiel werden die Kupferkatalyse der Reaktion zwischen Fe^{III} und Thiosulfat und die Jod-Ionenkatalyse der Cer(IV)-Arsenitreaktion behandelt, die sich an der Hilfskette aus Platin- oder Goldelektrode in der Reaktionslösung und Kalomelelektrode sehr genau verfolgen lassen. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung sehr kleiner Cu^{2+}- bzw. J^--Mengen in geringen Mengen Lösung. K. Cruse.

Gegen Alkali unempfindliche Glaselektroden bzw. zu deren Herstellung geeignete Gläser erzeugten B. Lengyel, B. Csákvári, F. Till und Z. Boksay[5]. Ein der p_H-Funktion des Corning 015 Glas gleichkommendes, jedoch weniger zur Entglasung neigendes Natronglas wurde durch Schmelzen von 21 Teilen Natriumoxyd, 6 Teilen Calciumoxyd, je 2 Teilen Magnesium- und Aluminiumoxyd und 69 Teilen Siliciumdioxyd hergestellt. G. A. Perley[6] verwendet bei der Erzeugung eines stabilen Lithiumglases Caesium- und Lanthanoxyd. Statt dieser wenig zugänglichen, teuren Zusätze gelang es ein bis p_H 13 brauchbares Lithiumglas der Zusammensetzung

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1837–1839 (1953). State College, Ames, Iowa (USA).

[2] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 769—772 (1953). Inst. „Alonso Barba" C. S. I. C., Murcia (Spanien).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 482—486 (1954). Durango, Mexico 7, D. F.

[4] Hahn, F. L.: Mikrochemie **14**, 280 (1933/34). — F. L. Hahn u. G. Leimbach: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3070 (1922); vgl. diese Z. **98**, 137 (1934); **99**, 457 (1934).

[5] Magyar Kémikusok Lapja (Z. Ver. ung. Chemiker **9**, 265–268 (1954) [Ungarisch]. Univ. Budapest.

[6] Analyt. Chemistry **21**, 391 (1949); vgl. diese Z. **132**, 392 (1951).

12% Li_2O, 20,6% BaO, 67,4% SiO_2 herzustellen. Der lineare Ausdehnungskoeffizient dieses Glases ist $\alpha = 104 \cdot 10^{-7}$ 20–250° C, der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur $\varrho = 10^{12}\ \Omega$/cm. Zum Anschmelzen von Stielen ist ein Glas der Zusammensetzung 12,4% Na_2O, 7,6% K_2O, 6,8% CaO, 2,9% B_2O_3, 5,7% Al_2O_3, 64,6% SiO_2 geeignet. Die Glaselektroden zeigten eine Woche nach dem Bereiten bei p_H 13 und 0,1 Mol Na^+ l Alkalikonzentration keinen Alkali-Fehler, bei 2 Mol Na^+ l und 12,8 p_H betrug der Fehler 0,25 p_H-Einheiten. Nach 10monatlichem Gebrauch waren die Elektroden noch unverändert. Des weiteren wurde untersucht, welchen Einfluß Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Ba^{++} und Ca^{++} auf den Alkalifehler der Elektroden ausüben. Die größte Streuung tritt in lithium-Ionigen Puffern auf, nimmt über Na^+ zu K^+ ab und hört bei Cs^+, Ba^{++}, Ca^{++} auf. J. Plank.

Eine einfache Meßanordnung zur elektrometrischen Bestimmung von p_H-Werten mittels Glaselektroden, die man sich selbst leicht herstellen kann, beschreibt H. Reuther[1]. Der Apparat dient speziell der p_H-Messung an wäßrigen Sulfonamidlösungen mit Hilfe von nieder- und hochohmigen Glaselektroden. Verwendet wird das Kompensationsverfahren: vor jeder Bestimmung erfolgt eine Eichung der Glaselektrode unter Verwendung sorgfältig hergestellter und durch Messung mit der Wasserstoff-Elektrode kontrollierter Pufferlösungen. Der veränderliche Widerstand der Meßanordnung wird so eingestellt, daß das Amperemeter stets den gleichen Strom von z. B. 0,50 mA anzeigt; man hat dann im Schleifdraht einen konstanten Spannungsabfall von z. B. 500 mV. Hierzu dient ein Potentiometer oder ein gewöhnlicher Schiebewiderstand von etwa 1000 Ohm. Ihm entspricht bei 2 V Batteriespannung ein variabler Widerstand von 3000 Ohm, aufgeteilt in einen Festwiderstand von etwa 2800 Ohm und ein veränderlicher von etwa 250—300 Ohm. Als Galvanometer dient ein Spiegelgerät mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} bis 10^{-10} A je Skalenteil (Multiflex-Galvanometer von Lange). Um am Schleifkontakt eine einwandfreie Kontaktgabe zu gewährleisten, wird eine der beiden Schleiffedern abgebogen, die andere mit einem 1 mm starken Platindraht versehen und die Konstantandrahtwicklung des Widerstandes längs der Schleifstelle blank geputzt. Am Griff des Widerstandschiebers ist ein Ablesezeiger aus Kupfer- oder Aluminiumdraht befestigt, der auf einer Papierskala spielt, die auf der Blechumkleidung des Schiebewiderstandes befestigt ist (Einteilung in mV). Für hochohmige Glaselektroden benötigt man an Stelle des Nullinstruments ein Elektrometer-Röhrengerät. Man kann auch größere Werte als 555 mV messen, so z. B. 700—800 mV bei Verwendung der Wasserstoffelektrode und einer gesätt. Kalomelelektrode. A. Schleicher.

Um Fehler bei p_H-Messungen auszuschalten, die durch *magnetische Rührer* entstehen können, empfiehlt G. E. Livingston[2] einige Messungen nebeneinander mit und ohne Rührung durchzuführen. Falls Differenzen auftreten, sollte man den Rührer vor den eigentlichen Messungen ausschalten. Nach der aufgeführten Tabelle können Fehler bis zu 0,2 p_H beobachtet werden. Verantwortlich sind die sich verändernden Magnetfelder, die das p_H-Meßinstrument beeinflussen. Die Fehler sind ungefähr proportional der Länge des Rührerstabes und wachsen mit der Rührgeschwindigkeit. H. Kurtenacker.

Anwendung der Polarisationskurven in der analytischen Chemie. R. Gauguin[3] hat in Fortsetzung früherer Arbeiten[4] an neuen Beispielen die Bedeutung der Kenntnis des Verlaufs von Polarisationskurven für eine zweckmäßige Auswahl

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 41—45 (1953).
[2] Chemist-Analyst **43**, 106 (1954). Univ. Amherst, Mass. (USA).
[3] Chim. analytique **36**, 285—290 (1954). École Sup. Phys. Chim., Paris.
[4] Gauguin, R. u. Mitarb.: vgl. diese Z. **143**, 283—286 (1954).

elektrochemischer Analysenverfahren erläutert. Nach Abb. 1 ist z. B. aus Stromspannungskurven das Bild einer amperometrischen (⁄) oder potentiometrischen (○) Fällungstitration direkt ablesbar. Eine genaue Voraussage in dieser Hinsicht ist jedoch nicht möglich, sie beschränkt sich auf wertvolle Näherungen:

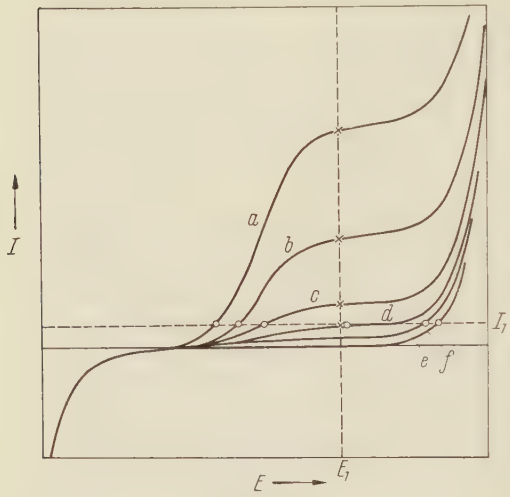


Abb. 1.

Aus der Beziehung

$$I = \frac{V + E_k}{R + r} - \frac{E_A}{R + r}$$

mit E_k bzw. E_A als Kathoden- bzw. Anodenpotential, mit $R + r$ als Widerstand des Stromkreises mit dem Elektrolytwiderstand r, mit V als anliegender Spannung lassen sich folgende Zusammenhänge voraussagen:

1. Ist die Kathode Bezugselektrode, E_k also konstant, und R sehr groß, V hingegen etwa Null, dann ist auch die Stromdichte I etwa gleich Null und der Größe $(E_A - E_k)$ proportional. Ist V groß, dann wird I annähernd konstant und es ist ebenfalls die Potentialdifferenz die praktisch einzige, zuverlässig meßbare Größe, d. h. es wird zweckmäßig potentiometriert. Ist demgegenüber $(R - r)$ sehr klein, dann variiert die Stromdichte stark und unabhängig von V. Dann ist die amperometrische Bestimmung am Platz.

2. Dienen beide Elektroden als Indicatorelektroden, so ist ein Stromfluß nur möglich, wenn eine Spannung V anliegt. Hier gelten folgende Zusammenhänge: Sind $(R + r)$ und V groß, dann bleibt I annähernd konstant, d. h. allein die Messung der Elektrodenpotentialdifferenz ist angebracht. Letztere ist annähernd konstant sobald $(R + r)$ sehr klein ist. Dann ist also I die Größe, die den Titrationsverlauf am besten wiedergibt (Deadstop-Verfahren). Die Zusammenhänge werden an Beispielen erläutert. K. Cruse.

J. Coursier[1] berichtet ebenfalls über die *Anwendung der Polarisationskurven in der analytischen Chemie*[2]. Es wird dabei die Änderung der Stromstärke bei der Elektrolyse verfolgt, die verursacht wird durch die Entladung der Ionen, durch Diffusionsvorgänge und durch sekundäre chemische Reaktionen. Die Elektrolysezelle ist folgendermaßen aufgebaut: Elektrode (Platin oder Graphit) zu untersuchende Lösung / Strombrücke (0,5 m KCl-Lösung) / ges. KCl-Lösung Hg_2Cl_2 / Hg. Sie kann, wenn Sauerstoff stört, unter Stickstoff gesetzt werden. — An Hand der Polarisationskurven kann man voraussagen, welche Substanz z. B. als erste von mehreren reduziert wird. So ergibt sich in 1 m Perchlorsäure an einer Graphitelektrode als Reihenfolge der oxydierenden Wirkung: $MnO_4^- > BrO_3^- > JO_3^- >$

[1] Ann. Chimie, Sér. 12, **9**, 353—398 (1954). Lab. de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, Paris.

[2] Frühere Mitteilungen siehe J. Coursier: Anal. chim. Acta **7**, 77 (1952); **10**, 182, 265 (1954); vgl. diese Z. **139**, 114 (1953); weitere Mitteilungen vgl. R. Gauguin u. Mitarb.: vgl. diese Z. **143**, 283—286 (1954).

ClO_3^-. In der gleichen Reihenfolge fällt die oxydierende Wirkung bei der rein chemischen Oxydation von Vanadyl-Ionen. Allerdings werden auch Abweichungen beobachtet. Unter anderem ist das Oxydationspotential von Fe^{III} höher als das des Jods, trotzdem reagiert dieses schneller mit Sn^{II}. Andere Reaktionen werden durch den elektrischen Strom sehr beschleunigt, wie die Oxydation von Ti^{III} durch Jod (elektrochemische Katalyse). Material und Oberfläche der Elektrode beeinflussen ebenfalls die Polarisationskurven, wie Versuche mit platinierter und blanker Platinelektrode und Graphitelektrode zeigen. Man darf also die Kurven, die mit einer Elektrode aufgenommen wurden, nicht ohne weiteres auf andere Elektroden übertragen. Zum Beispiel verläuft die Oxydation von As^{III} durch Fe^{III} am schnellsten an einer Graphitelektrode. Die Aufnahme der Polarisationskurven an den Amalgamen von Zn, Cd, Bi und Sn zeigen, daß Fe^{III} und V^{V} durch alle 4 Amalgame reduziert werden, für die Reduktion von Cr^{III}, Ti^{IV} und V^{IV} dagegen nur Zinkamalgam geeignet ist. Mit den Polarisationskurven sind auch die Erscheinungen der klassischen Potentiometrie zu erklären, wie der Einfluß von Sauerstoff auf das Potential, die Zeitdauer der Einstellung eines konstanten Potentials usw. G. Denk.

G. Duyckaerts[1] stellt *eine allgemeine zusammenfassende Studie der reversiblen Polarisationskurven* auf. Sie basiert auf den Größen der Reaktionsgeschwindigkeit, der Diffusionsstromstärke und der Konzentrationspolarisation und wird insbesondere auf die letztgenannte Methode und das „deadstop-Verfahren" bei Redox-Vorgängen angewandt. Die in der Arbeit aufgestellten Gleichungen für die Stromdichte und das Potential können hier aus Platzmangel nicht aufgeführt werden, aber sie führen zu scharf pointierten Kurvenspitzen für $dE\ di$ für $i = 0$ und di/dE für $E = 0$, welche den Endpunkt der Titration erkennen lassen. A. Schleicher.

Säulenchromatographie. J. Kahan[2] beschreibt eine einfache *Vorrichtung zum raschen Eindampfen der bei der Chromatographie erhaltenen Eluatfraktionen*. Die in Pyrex-Röhren (200 × 26 mm) befindlichen Fraktionen werden auf einem elektrisch geheizten Wasserbad erhitzt, während ein kräftiger Luftstrom durch die Lösungen geleitet wird. 50 ml alkoholische Lösung können in 7—8 min vollständig eingedampft werden. Das Verfahren eignet sich für organische Lösungsmittel mit Siedepunkten zwischen 40 und 160 °. Der für das gleichzeitige Eindampfen von 10 Proben bestimmte Apparat ist im Original abgebildet. A. Kurtenacker.

Eine modifizierte Technik der Säulenchromatographie wird von K. Schlögl und A. Siegel[3] beschrieben. Sie besteht im wesentlichen in der Verwendung eines neuartigen Chromatographierohres, das sich in seiner Längsrichtung öffnen läßt, da es aus 2 rinnenförmigen Hälften zusammengesetzt ist, die mittels mehrerer, auf Gummistreifen aufliegender Metallschellen zusammengepreßt werden. Bei den Versuchen der Verfasser fanden sowohl Kunststoffrohre (aus PVC) als auch Glasrinnen mit geschliffenen Rändern Verwendung. Dabei erwies es sich keineswegs als erforderlich, daß die Ränder des Rohres ganz flüssigkeitsdicht schließen, da über die Länge der Rohrfüllung hinweg deren Adsorptionswirkung ausreicht, kein Lösungsmittel aus etwa vorhandenen Spalten zwischen den Rohrhälften austreten zu lassen. Lediglich am oberen, von Füllmittel freien Ende muß ein gut passendes „Schutzrohr" (etwa 8 cm lang bei 5 cm langem freiem Rohrende) bis in das Adsorptionsmittel eingeführt werden, um hier ein Aussickern der zutropfenden Lösung zu verhindern. Der untere Abschluß des Chromatographierohres erfolgt durch einen mit Filterblättchen bedeckten, durchbohrten Gummistopfen, in den ein Glasröhrchen eingeführt ist.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 57—64 (1953). Univ. Lüttich (Belgien).
[2] J. Lab. clin. Med. **44**, 661—662 (1954). Stockholm (Schweden).
[3] Z. Naturforsch. **9 B**, 570—571 (1954). Univ. Wien.

Abb. 1 dürfte hinreichend genau alle Einzelheiten zeigen. Das für Cellulose- wie auch Al_2O_3-Füllung — und zwar zur Trennung von *Phenolen*, *Aminosäuren* und gewöhnlichen *organischen Säuren* — bereits gut bewährte Rohr macht nach beendeter Trennung die unversehrte, kompakte Säule des Adsorbenses bequem zugänglich und gestattet auf einfachste Weise die Anwendung von Strich- oder ähnlichen Reagentien. R. KLOCKMANN.

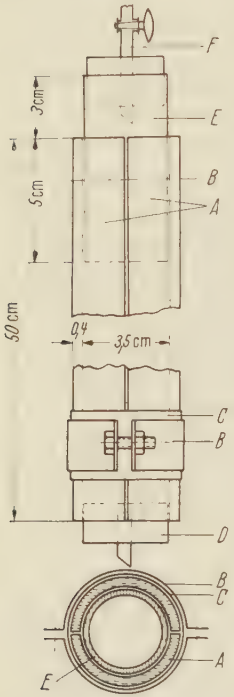


Abb. 1. Aufklappbares Chromatographierohr nach K. SCHLÖGL und A. SIEGEL. *A* Rohr, *B* Metallschellen, *C* Unterleggummi, *D* Gummistopfen, *E* oberes Schutzrohr (vgl. Text), *F* Tropftrichter.

Die Wirkung des Wassers auf die Adsorption von Substanzen bei der Chromatographie an Kieselsäure-Celite haben L. M. KAY und K. N. TRUEBLOOD[1] untersucht. Im allgemeinen nimmt die Adsorptionskraft eines Adsorbenses, wie z. B. Kieselgel, Aluminiumoxyd, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumoxyd, Magnesiumsilicat oder Bentonit mit steigendem Wassergehalt ab. Einige Ausnahmen von dieser Regel sind jedoch bekannt. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß bei wasserfreien Adsorbentien der maßgebliche Faktor für die Ad-

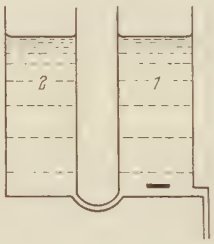


Abb. 2a.

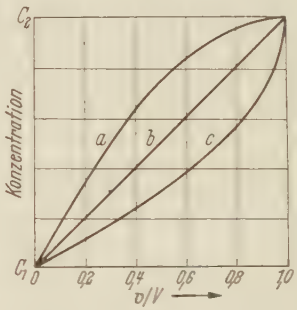


Abb. 2b.

Abb. 2a. Mischersystem nach C. W. PARR.

Abb. 2b. Konzentrationsänderung C_1 zu C_2 als Funktion des Volumens bei der Mischvorrichtung nach C. W. PARR. a) für $A_2 = 2A_1$; b) für $A_2 = A_1$; c) für $2A_2 = A_1$, wobei A_1 und A_2 die Querschnittsflächen der Gefäße 1 und 2 bedeuten.

sorptionswirkung eine reine Oberflächenwirkung am Kieselgel ist, daß aber bei wasserhaltigem Kieselgel mehr der Verteilungskoeffizient der Substanz zwischen dem Elutionsmittel und dem „Konstitutionswasser" des Kieselgels wirksam ist.
K. BRODERSEN.

Über Versuche mit stetig variiertem Eluans in der Chromatographie berichten R. M. BOCK und N.-S. LING[2]. Durch Anwendung von Lösungsmittelgemischen, deren Zusammensetzung sich während des Auftropfens auf die Säule laufend in genau festlegbarer Weise ändert, lassen sich in vielen Fällen bessere Trennwirkungen erzielen; auch für Austauschoperationen bieten sich vielfach Vorteile. Es werden einfache Vorrichtungen angegeben, mit denen die Variationseffekte — diese auch ihrerseits wieder von wechselnder, der analytischen Aufgabe angepaßter Art — erzielt werden können. Eine der Konstruktionen sei beispielmäßig schematisch in

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1566—1572 (1954). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1543—1546 (1954). Univ. Madison, Wis. (USA).

Abb. 2a (S. 40) wiedergegeben. Die Flüssigkeit im Gefäß 1 muß dauernd gleichmäßig gerührt werden. Die dann resultierende Veränderung der Konzentration von C_1 auf C_2 im Gemisch ist im Diagramm, Abb. 2b (S. 40) dargestellt. R. KLOCKMANN.

C.-H. DE VERDIER und C. I. SJÖBERG[1] haben eine von A. I. JAMES, A. J. P. MARTIN und S. S. RANDALL[2] angegebene Einrichtung zur konduktometrischen, automatischen und kontinuierlichen *Analyse von Eluaten bei der chromatographischen Trennung von Aminosäuren und Peptiden* an Austauschersäulen verbessert. Das neue Gerät, das auf dem Prinzip einer WHEATSTONEschen Brücke aufgebaut ist, wird ausführlich beschrieben. Zur Ausschaltung von Kapazitätseffekten wird der Widerstand der Meßzelle (am unteren Ende der Säule) stets gegen eine in der Konstruktion gleiche Vergleichszelle gemessen. Die Widerstandswerte werden laufend registriert, so daß mit dem Fortschreiten der Elution mit Säure übliche Eluierkurven erhalten werden, deren quantitative Auswertung an der Elution von Phosphoserin (neben Phosphothreonin) mit 0,5 n Ameisensäure an Dowex 2 (10,3 · 390 mm Säule und 12,1 ml Std Eluiergeschwindigkeit) beschrieben ist.
K. CRUSE.

D. W. BANNISTER, C. S. G. PHILLIPS und R. J. P. WILLIAMS[3] haben das chromatographische Prinzip auf *Probleme hochpolymerer Verbindungen, im besonderen die Verteilung ihrer Molekulargewichte*, angewendet. Die Verff. bedienen sich hierzu als einer Art Modellsubstanz für erste Versuche der Silicone, die sich recht gut an Tierkohle adsorbieren und mit Diäthyläther (in Methanol) fraktioniert eluieren lassen, wobei die Fraktionen mit höherem Molekulargewicht die größere Bindungsfestigkeit zeigen, also erst mit relativ viel Lösungsmittel zur Auswaschung gelangen. — Parallel zu den chromatographischen Versuchen mit Kohle wird eine zweite Methode nach dem Verteilungsprinzip „flüssig-flüssig" erfolgreich zur Aufspaltung niederer Molekulargewichte, gleichfalls an Siliconen, herangezogen. Es handelt sich um ein sehr einfaches Verfahren, das sogar mit automatischem Fraktionssammler durchführbar ist und sowohl für analytische als auch — im größeren Maßstab — für präparative Zwecke angewendet werden kann. In Einzelheiten darf auf die Originalarbeit verwiesen werden. R. KLOCKMANN.

Die Möglichkeiten der Durchführung von Metalltrennungen durch Fällungschromatographie untersuchen G. CETINI und F. RICCA[4]. Versuche dieser Arbeit wurden bereits früher auf imprägniertem Papier ausgeführt[5]. Die Versuche werden jetzt auf Säulen aus Cellulosepulver (Sch. & Sch. Nr. 289), holländischer Stärke, Celite und Silicagel ausgedehnt. Als Fällungsreagentien zur Imprägnierung dienen 3,5%ige Kaliumpyroantimonatlösung, 8,5%ige Natriumarsenitlösung oder 2%ige Natriumaluminatlösung. Gefärbte Niederschläge sind auf den Säulen unmittelbar zu erkennen, weiße Niederschläge werden durch geeignete Reagentien, z. B. Chromat (für Hg^I, Pb), $K_4Fe(CN)_6$ (für Cu, Fe), Ammoniumsulfid (für Cd) sichtbar gemacht. Als Elutionsmittel dient ausschließlich dest. Wasser. Für den Erfolg der Trennungen ist ein richtiger Wassergehalt der Säulen von wesentlicher Bedeutung. Folgende Trennungen wurden durchgeführt: Auf Cellulosesäule, imprägniert mit Pyroantimonatlösung (auf 40 g Cellulose 100 ml Lösung): Hg^I-Pb, Hg^I-Fe, Fe-Cu (unvollständig), Fe-Cd; auf Cellulosesäule, imprägniert mit Arsenitlösung (40 g/100 ml):

[1] Acta chem. scand. (Copenh.) **8**, 1161—1168 (1954). Univ. Uppsala (Schweden).
[2] Biochemic. J. (London) **49**, 293 (1951).
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1451—1454 (1954). Univ. Oxford (England).
[4] Gazz. chim. ital. **84**, 674—682 (1954). Univ. Turin.
[5] MILONE, M., G. CETINI und F. RICCA: Ann. Chimica **43**, 652 (1953); vgl. diese Z. **144**, 119 (1955).

Fe-Pb, Fe-Cu, Cu-Co; auf Stärkesäule, imprägniert mit Pyroantimonatlösung (40 g/100 ml): Hg^{I}-Fe, Hg^{I}-Ag, Fe-Cu, Fe-Cd; auf Stärkesäule, imprägniert mit Aluminatlösung (40 g/100 ml): Fe-Pb, Pb-Cu; auf Silicagelsäule imprägniert mit Arsenitlösung (50 g/100 ml): Fe-Pb, Fe-Cu, Cu-Cd, Cu-Co. Die erzielten Trennungen und die Reihenfolge der Zonen entsprechen den auf imprägniertem Papier erhaltenen Resultaten[1]. H. Freytag.

Schema für die qualitative Halbmikroanalyse. H. Holness und K. R. Lawrence[2] beschreiben einen Trennungsgang, bei dem auch die „seltenen" Elemente, die aber zum Teil heute recht wichtig sind, berücksichtigt werden. Der klassische Analysengang ist im Prinzip beibehalten, er ist nur so weit als notwendig geändert, um die seltenen Elemente zu erfassen. Charakteristisch ist ferner die reichliche Verwendung von Tannin als Reagens. Das Verfahren wird für den Halbmikromaßstab (2—5 mg) beschrieben, kann aber ohne weiteres auf Makroverhältnisse übertragen werden. — *Ausführung.* Die Probe wird mit Salzsäure gelöst; im *unlöslichen Teil* kann unter anderem auch *Nb* und *Ta* enthalten sein. Zum Nachweis dieser beiden Elemente wird mit NaOH geschmolzen, die Schmelze mit Sodalösung ausgezogen, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert, mit Ammoniak wieder neutralisiert und die entstehende Fällung mit verd. Salzsäure ausgekocht. Den Rückstand schmelzt man mit $KHSO_4$, laugt mit heißer Ammonoxalatlösung aus und prüft im Filtrat mit Tanninlösung auf *Nb* und *Ta*. — *Trennung in Gruppen. 1. Gruppe.* Zur salzsauren Lösung der Substanz gibt man 2—3 Kristalle Hydrazinhydrochlorid, wobei die Elemente *Au, Se, Te* und *Pt* ausfallen. Man löst sie in konz. Salzsäure + Bromwasser, dampft nach Zusatz einer gesättigten NH_4Cl-Lösung ein und laugt mit Wasser aus; als Rückstand bleibt $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Die Lösung wird mit Oxalsäure gekocht, wobei sich das *Gold* abscheidet. Zum Filtrat davon gibt man so viel Salzsäure, daß die Lösung daran etwa 2 n ist und kocht mit einigen Kristallen von Hydroxylammoniumchlorid, bis *Selen* ausfällt. Das *Tellur* wird dann mit Hydrazinhydrochlorid gefällt. - *2. Gruppe.* In das salzsaure Filtrat der 1. Gruppe wird H_2S eingeleitet. Gleichzeitig werden durch Zusatz einer gesättigten NH_4Cl-Lösung die Ammoniumsalze komplexer Wolframsäuren ausgeschieden. Um vollständige Fällung von *Molybdän* zu erreichen, wird zum Schluß mit H_2S gesättigt und 15 min auf dem Wasserbad erwärmt. Der Niederschlag wird durch Erhitzen mit einer Lösung die 1% LiOH und 5% KNO_3 enthält, in die Kupfer- und Arsengruppe unterteilt. Die Lösung, die die Elemente As, Sb, Sn, Mo, V und W enthält, wird mit verd. Salzsäure angesäuert, der ausgeschiedene Niederschlag mit konz. Salzsäure gekocht und der Rückstand mit Ammoncarbonatlösung ausgelaugt, wobei MoS_3 unlöslich bleibt, während *As* im Filtrat nachgewiesen werden kann. Das Filtrat der konz. Salzsäure wird mit Ammoniak neutralisiert, ein Überschuß fester Oxalsäure zugegeben und mit H_2S *Antimon* gefällt. Im Filtrat wird mit 1%iger Tanninlösung in saurem Medium *Zinn* (weiß), im neutralen *Vanadin* (blau) abgeschieden. In dem am Anfang der Gruppe mit verd. Salzsäure erhaltenen Filtrat ist das Wolfram. Man gibt 1%ige Tanninlösung und NH_4Cl hinzu, macht mit Ammoniak gegen Kongorot alkalisch, kocht und säuert eben wieder an. Dabei fällt *Wolfram* als brauner Niederschlag aus. Der Niederschlag der Kupfergruppe wird mit Salpetersäure (1:1) erwärmt und filtriert. Den Rückstand löst man in konz. Salzsäure + Bromwasser, dampft nach Zusatz von NH_4Cl ein und zieht mit Wasser aus. Als Rückstand bleibt $(NH_4)_2[PtCl_6]$, im Filtrat befindet sich *Hg*. Zum Filtrat der verd. Salpetersäure wird, nachdem $PbSO_4$ abgeschieden ist, konz. Salzsäure + Bromwasser gegeben, gekocht, 1 Kristall Hydrazinchlorid zugesetzt und wieder gekocht,

[1] Siehe Fußnote [5] auf Seite 41.

[2] Analyst (London) 78, 356—362 (1953). S.-W. Essex Technical College Walthamstow, London, E. 17.

mit etwas $FeCl_3$-Lösung versetzt und ammoniakalisch gemacht. Es fallen aus *Bi*, *Tl* und *V*. Im Filtrat wird nach Abscheidung des *Silbers* mit KJ-Lösung auf *Cu* und *Cd* geprüft. – *3. Gruppe.* Zum Filtrat der H_2S-Gruppe gibt man konz. Salpetersäure, entfernt PO_4^{3-}, WO_4^{2-} und andere störende Substanzen, prüft auf *Eisen*, gibt dann $FeCl_3$-Lösung und etwas gesättigte NH_4Cl-Lösung hinzu, kocht und fällt mit Ammoniaklösung (1:1) Fe, Mn, Cr, Al, Zr, Ti, In, Tl, U, Be, V, Th, Ce und die Seltenen Erden. Der Niederschlag wird mit verd. Salzsäure gelöst, Oxalsäure zugegeben und gekocht, wobei *Th*, *Ce* und die *Seltenen Erden* zurückbleiben. Im Filtrat davon fällt man mit Ammoniak die Hydroxyde wieder aus, löst nach Filtration in verd. Salzsäure, macht nach Zugabe von Ammoniumtartrat ammoniakalisch und leitet H_2S ein. Die Fällung enthält *Mn*, *Tl* und *In*. Zum Filtrat der H_2S-Fällung gibt man eine 5%ige Lösung von Na_2HPO_4 und behandelt den Niederschlag mit einer 10%igen Lösung von $NaHCO_3$, dabei bleibt *Be* ungelöst, während *U* ins Filtrat geht. Das Filtrat der Phosphatfällung säuert man mit verd. Essigsäure an, schlämmt den Niederschlag in H_2O auf, versetzt mit Na_2O_2 und kocht. Den Rückstand löst man in verd. Salzsäure, gibt festes Ammoniumoxalat und 1%ige Tanninlösung hinzu, kocht und macht mit Ammoniak gegen Kongorot neutral, wobei *Ti* als orangegefärbter Komplex ausfällt. Im Filtrat davon prüft man auf *Zr*, *Al*, *V* und *Chromat* findet man im Filtrat der Na_2O_2-Fällung. Das *Filtrat der 3. Gruppe* wird wie üblich weiter verarbeitet. — Zur *Entfernung von Phosphat und Wolframat* gibt man zum Filtrat der H_2S-Gruppe 2 Tropfen 5%ige Zirkonylchloridlösung und 2 Tropfen einer gesättigten NH_4Cl-Lösung, kocht, fügt 10–15 Tropfen Tanninlösung hinzu, macht mit Ammoniaklösung gegen Kongorot gerade alkalisch, gibt wieder 10 Tropfen Tanninlösung hinzu, kocht weiter, säuert dann mit 1 n Salzsäure schwach an, versetzt mit 5 Tropfen einer 5%igen Chinonlösung und filtriert nach kurzem Kochen den Niederschlag, der nicht nur Zr, Phosphat und Wolframat, sondern auch die Tanninkomplexe von Ta, Nb und Ti enthalten kann. Im Filtrat davon kann dann die *Gruppe 3* am besten nach einem abgeänderten Verfahren ausgefällt werden: Man raucht mit 2–3 Tropfen konz. Salpetersäure und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure ab, bis Nebel von SO_3 entweichen, filtriert nach dem Verdünnen und schließt den Rückstand, der SiO_2 und die Sulfate der Erdalkalien enthält, mit der Ätznatronschmelze auf. Die schwefelsaure Lösung wird mit 1 Tropfen konz. Salpetersäure oxydiert, auf Fe geprüft, $FeCl_3$-Lösung dazugegeben und dann die Gruppe 3, wie oben beschrieben, gefällt. G. Denk.

In einem Bericht über die *Anwendung der anorganisch-chemischen Halbmikroanalyse* wird von G. Ackermann[1] eingehend über die notwendigen Apparaturen, Reagentien und dergleichen berichtet. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. E. Baertich.

Über eine neue Methode zur qualitativen Analyse der Anionen berichten Ch. Malen und P. Bévillard[2]. Auf Grund der Schwerlöslichkeit verschiedener Salze unterteilen die Verff. die Anionen in 7 Gruppen. Für jedes Ion werden meist zwei in dieser Kombination günstige Nachweisreaktionen angegeben. Zur *1. Gruppe*, die direkt in der Substanz oder in der wäßrigen Lösung davon nachgewiesen werden kann, gehören CO_3^{2-}, NO_3^-, ClO^-, BrO^- und CH_3COO^-. CO_3^{2-} wird mit Kalkwasser nachgewiesen nach Zugabe von Schwefelsäure und K_2CrO_4-Lösung, die störendes Sulfit oxydiert. NO_3^- wird als $Fe(NO)SO_4$ identifiziert, nachdem Nitrit durch Harnstoff oder besser Sulfaminsäure oder Natriumazid zerstört ist. Zur Kontrolle kann man eine 5%ige Antipyrinlösung und konz. Schwefelsäure zusetzen, wobei Rotfärbung auftritt. ClO^- entfärbt Indigo und macht aus Salzsäure Chlor frei. Die aus

[1] Chem. Techn. **6**, 24—28 (1954). Techn. Hochsch., Dresden.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 493—509 (1953). Fac. Sciences, Paris.

BrO$^-$ mit Säure entstehenden Bromdämpfe färben ein mit Fluorescein getränktes Papier orangerot. Bromat und Chlorat stören. *Acetat* wird als Kakodyloxyd oder durch den Geruch beim Ansäuern mit Schwefelsäure nachgewiesen. — Auf alle anderen Ionen wird im *Sodaauszug* geprüft. — Die *2. Gruppe*, mit den Anionen F^-, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, wird mit Lithiumnitrat in der Siedehitze gefällt. Der Niederschlag wird mit verd. Salzsäure aufgenommen, wobei LiF ungelöst bleibt. Zum Nachweis verwendet man die Erscheinung, daß die rote Komplexverbindung aus Zirkon und Alizarin durch F^- entfärbt wird. SiO_3^{2-} führt man entweder in SiF_4 oder in die gelbe Silicomolybdänsäure über. PO_4^{3-} kann als Phosphomolybdat oder Magnesiumammoniumphosphat identifiziert werden. AsO_4^{3-} findet man durch Reduktion mit Bettendorfs Reagens oder durch Überführung in Ammoniumarsenomolybdat. — Im Filtrat der 2. Gruppe wird mit Calciumnitratlösung die *3. Gruppe*, $C_2O_4^{2-}$, JO_3^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, AsO_3^{3-}, SO_3^{2-}, BO_2^-, ausgeschieden. Der Niederschlag wird mit einem großen Überschuß warmer 20%iger Essigsäure aufgenommen, wobei Arsenit, Sulfit und Borat in Lösung gehen. Der Rückstand wird in 6 nSalzsäure gelöst. Zum Nachweis von *Oxalat* gibt man etwas metallisches Zink und Kupfersulfatlösung hinzu, verdünnt nach 5—10 min 1 Tropfen mit 1 ml Wasser, versetzt mit Resorcin, verdoppelt das Volumen mit konz. Salzsäure und kocht. Dabei tritt Gelbfärbung auf, die mit Ammoniak rot wird und grüne Fluorescenz zeigt. Zur Kontrolle erzeugt man nach dem Eindampfen zur Trockne mit Diphenylamin Anilinblau. *Jodat* gibt in salzsaurer Lösung mit KSCN-Lösung eine Braunfärbung, die mit Thiosulfat wieder verschwindet. MoO_4^{2-} gibt mit KSCN-Lösung und einigen Tropfen konz. $SnCl_2$-Lösung eine rotviolette Färbung, die sich in Benzylalkohol löst. Zur Kontrolle kann MoO_4^{2-} in Molybdänblau übergeführt werden. Ist im Niederschlag WO_4^{2-}, so färbt er sich mit $SnCl_2$-Lösung blau oder schwärzlich grün. Die Färbung ist gegen überschüssiges Zinnchlorid beständig. AsO_3^{3-} kann durch Reduktion mit $SnCl_2$ oder als gelbes Sulfid nachgewiesen werden, SO_3^{2-} mit Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Zinksulfat. Die essigsaure Lösung von BO_2^- färbt Curcumapapier nach dem Trocknen rosa, mit Sodalösung wird es grün. Eine Lösung von Chinalizarin in konz. Schwefelsäure gibt mit BO_2^- einen rosa- oder violettgefärbten Komplex. — Im Filtrat der 3. Gruppe fallen mit Bariumnitratlösung die Ionen der *4. Gruppe* CrO_4^{2-}, SiF_6^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, BrO_3^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, wobei $S_2O_3^{2-}$, BrO_3^- und $[Fe(CN)_6]^{4-}$ in Lösung gehen. Im Niederschlag kann CrO_4^{2-} mit Diphenylcarbazid (violetter Komplex), oder als blaues Peroxychromat nachgewiesen werden. Durch Kochen mit Sodalösung werden SO_4^{2-} und SiF_6^{2-} als Natriumsalze in Lösung gebracht. SiF_6^{2-} wird ebenso ermittelt wie F^-, SO_4^{2-} wird als $BaSO_4$ gefällt. $S_2O_3^{2-}$ ist an der Reaktion mit $AgNO_3$-Lösung zu erkennen. BrO_3^- entwickelt mit Salzsäure Brom, welches ein mit Fluorescein getränktes Papier rot färbt. Oder man kann mit $MnSO_4$-Lösung und etwas Schwefelsäure ein rotes Mn^{III}-Salz darstellen, welches beim Kochen braun wird. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ wird als Berlinerblau oder Kupfercyanoferrat (II) nachgewiesen. — Im Filtrat der vorigen Gruppe werden mit Zinknitratlösung in der Kälte die Anionen der *5. Gruppe*, CN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und S^{2-}, gefällt. Davon wird CN^- durch Überführung in Berlinerblau nachgewiesen, oder durch die gegen verdünnte Salzsäure beständige Orangefärbung, die auftritt, wenn man erst konz. Ammoniaklösung und dann 1 ml einer 1%igen Pikrinsäurelösung zugibt. Das gelbe Zinksalz von $[Fe(CN)_6]^{3-}$ wird mit Eisessig und einer 1%igen essigsauren Lösung von Diphenylamin moosgrün, mit Diäthylanilin braungelb. S^{2-} wird mit Natriumplumbitlösung in PbS übergeführt. — Die im Filtrat der 5. Gruppe in der Kälte mit Bleinitrat ausgefällten Ionen Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, $HCOO^-$ bilden die *6. Gruppe*. Cl^-, Br^- und $HCOO^-$ werden mit warmem Wasser herausgelöst. J^- wird mit Nitrit und Salpetersäure zu Jod oxydiert. Zur Kontrolle kann man den PbJ_2-

Niederschlag mit Wasser kochen, im Filtrat kristallisiert dann PbJ_2 wieder in goldglänzenden Blättchen aus. SCN^- erkennt man an der grünen Komplexverbindung, die mit Pyridin und Kupfersulfatlösung entsteht, oder an der Rotfärbung, mit Fe^{3+}, die mit F^--Ionen wieder verschwindet. Zum Nachweis von Cl^- kocht man das Filtrat mit konz. Schwefelsäure und MnO_2: ein unmittelbar vorher mit dem Reagens von Villiers und Fayolle getränktes Filtrierpapier färbt sich durch die Dämpfe blauviolett. Das ebenso aus Br^- freigemachte elementare Brom färbt ein Papier mit Fluorescein rot. Beim Erwärmen mit Äthanol und konz. Schwefelsäure gibt $HCOO^-$ einen charakteristischen Rumgeruch, mit $FeCl_3$-Lösung färbt sich das neutrale Filtrat rot, beim Kochen scheidet sich ein rostroter Niederschlag aus. — Im Filtrat der 6. Gruppe bleiben die Anionen der 7. *Gruppe*, MnO_4^-, $H_2PO_2^-$, NO_2^-, ClO_3^- und die im Gange der Analyse eingebrachten Ionen CH_3COO^- und NO_3^- gelöst. MnO_4^- ist schon an der Farbe zu erkennen, die mit Reduktionsmitteln verschwindet und mit sehr konz. Sodalösung grün wird. $H_2PO_2^-$ wird nach Oxydation mit Salpetersäure als Phosphat nachgewiesen oder durch die Reduktion von Kupfer- und Silbersalzen. NO_2^- liefert mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin in essigsaurer Lösung eine Rotfärbung. Nach Zerstörung des Nitrits entsteht aus ClO_3^-, 1 Tropfen Anilin und konz. Schwefelsäure eine Blaufarbung; mit Zink kann es in essigsaurer Lösung zu Chlorid reduziert und als AgCl gefällt werden. G. Denk.

Eine Systematik der anorganischen Kationen und Anionen stellt K. B. Jacimirskij[1] auf, die auf bemerkenswerten Zusammenhängen zwischen dem Verhalten der Ionen gegen bestimmte Gruppenreagentien einerseits und grundlegenden energetischen Charakteristiken der Ionen andererseits aufgebaut ist. Außer dem Ionenradius gilt dabei die elektrostatische Charakteristik z^2/r (Quadrat der Ladung gebrochen durch Ionenradius) und die Kovalenzcharakteristik K als energetisches Einteilungsprinzip. Durch die Größe z^2/r wird die elektrostatische Wechselwirkung des Ions mit anderen Ionen oder dipolaren Molekülen bestimmt. Die Größe K, auch Elektroverwandtschaft genannt, deren Bedeutung vom gleichen Verf. an anderer Stelle[2] definiert wurde, beschreibt die Tendenz zur Bildung von Kovalenzbindungen. Bei den Anionen wird die Tendenz zur Bildung von Kovalenzbindungen hauptsächlich von der Natur des Atoms bestimmt, das sich in der äußeren Sphäre befindet. Es wird daher unterschieden zwischen einer Gruppe von Ionen, die Sauerstoff oder Fluor enthalten, und einer anderen Gruppe von Ionen, die Stickstoff, Chlor, Brom, Jod oder Schwefel enthalten. Die Zusammenhänge werden am besten durch die dem Original entnommenen Tab. 1 (Kationen) und 2 (Anionen) (S. 46 und 47) veranschaulicht. W. Antoni.

Über Trennung und Nachweis von Elementen durch Elektrolyse im Ultramikromaßstab berichten I. P. Alimarin und M. N. Petrikova[3]. Die Operationen werden in einem Volumen von etwa 1 μl unter mikroskopischer Beobachtung ausgeführt unter Anwendung der von A. Benedetti-Pichler beschriebenen Arbeitstechnik (Mikromanipulator, Injektionsspritzen zur Dosierung kleiner Flüssigkeitsmengen usw.). Originell ist die Form der verwendeten Elektroden, die in den Abb. 1—3 dargestellt sind. Die Elektrode in Form eines Kondensorstäbchens (Abb. 1, S. 48) ist aus einer starkwandigen Capillare (äußerer $\varnothing$ 5 mm, innerer $\varnothing$ 0,5 mm) durch Einschmelzen eines Platindrahtes (0,1 mm) hergestellt. Der Platindraht endet in der horizontalen Endfläche des auf 0,5 mm verjüngten Stäbchens, auf welche

[1] Ž. anal. chim. **9**, 282—292 (1954) [Russisch].

[2] Jacimirskij, K. B., Ž. anal. chim. **6**, 211 (1951) [Russisch].

[3] Ž. anal. Chim. **8**, 11—17 (1953) [Russisch]. V. I. Bernadskij-Akad. Wiss. Moskau.

Tabelle 1. *Klassifikation der Kationen auf*

	Geringe Elektroverwandtschaft $K_1 < 30$			
	Niedrige elektrostatische Charakteristiken $z^2/r < 6$			Hohe Werte der elektrostatischen Charakteristik $z^2/r > 6$
	Große einfach geladene Ionen $r > 1{,}3$ Å	Große zweifach geladene Ionen $r > 1{,}05$ Å	Sonstige Ionen	
Gruppenreagentien	Na_2PtCl_6 $Na_3[Co(NO_2)_6]$ $NaHC_4H_4O_6$	$(NH_4)_2CO_3$ $(NH_4)_2C_3O_4$ H_2SO_4 (Alkohol)	Keine	$(NH_4)_2S$ oder NH_4OH
Ionen	K^+ NH_4^+ Rb^+ Cs^+ Fr^+	Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+} Ra^{2+} (Eu^{2+})	Li^+ Na^+ Mg^{2+}	Be^{2+} Sc^{3+} Y^{3+} La^{3+} Ln^{3+} Ac^{3+} Cr^{3+} (Ti^{3+}, V^{3+}) Ti^{4+} Zr^{4+} Hf^{4+} Ce^{4+} Th^{4+}

Tabelle 2. *Klassifikation der Anionen auf*

	Anionen mit den Atomen Fluor oder Sauerstoff		
	Hohe elektrostatische Charakteristiken, dreifach geladene Anionen, zweifach geladene mit $r < 2$ Å und einfach geladene mit r < 1,4 Å		Zweifach geladene Ionen mit 3 Å > r > 2 Å
Kationische Fällungsmittel	Mg^{2+} Ba^{2+}		Ba^{2+}
Anionen	PO_4^{3-} AsO_4^{3-} CO_3^{2-} SiO_3^{2-} HPO_3^{2-} F^-		SO_3^{2-} SeO_3^{2-} TeO_3^{2-} $C_3O_4^{2-}$ SO_4^{2-} CrO_4^{2-} SeO_4^{2-} TeO_4^{2-} MoO_4^{2-} WO_4^{2-} MnO_4^{2-} FeO_4^{2-} RuO_4^{2-} OsO_4^{2-} SiF_6^{2-}

1 Tropfen der Probelösung aufgebracht wird. Die Gegenelektrode (bei der Cu-Abscheidung die Kathode) besteht aus einem am Ende kurz rechtwinklig abgebogenen Platindraht, dessen anderes Ende in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ist. Sie wird mit Hilfe des Mikromanipulators in den Flüssigkeitstropfen eingetaucht. Der Kontakt mit den Stromzuleitungen wird durch Quecksilbertröpfchen hergestellt. Die Kondensorstäbchen-Elektrode wird mit Picein in einer Feuchtluftkammer befestigt. Diese besteht aus zwei horizontalen Glasscheiben, die durch einen 10 mm hohen Rahmen (mit den nötigen Aussparungen zum Einführen der Geräte) verbunden sind. Um störende Verdunstungsverluste der Probeflüssigkeit zu verhindern, bringt man in den freien Raum der Kammer feuchte Watte. – Eine andere Elektrodenform ist die Gabelelektrode, die der in Abb. 3 (S. 48) dargestellten Elektrode ähnlich ist, aber als Kathode nur einen einfachen, ungeteilten Platindraht besitzt. Abb. 2 (S. 48) stellt das unter dem Mikroskop erscheinende Bild des Mikrokonus,

Grund der energetischen Charakteristiken.

$K_{II} < 70$ $K_{III} < 190$	Hohe Werte der Elektroverwandtschaft 30 135 230		
Mittlere Werte der Elektroverwandtschaft $70 < K_{II} < 130$ $190 < K_{III} < 230$	Niedrige Werte der elektrostatischen Charakteristik $z^2/r < 3{,}3$	Mittlere Werte $z^2/r > 3{,}3$	Hohe Werte der elektrostatischen Charakteristik

$(NH_4)_2S$	H_2S in saurer Lösung		
	HCl	—	$(NH_4)_2S$
Cr^{2+} Mn^{2+} Fe^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} Fe^{3+} Ga^{3+} In^{3+}	Cu^{+} Ag^{+} Au^{+} Tl^{+} Pt^{II} Pb^{2+} Hg_2^{2+}	Cu^{2+} Cd^{2+} Hg^{2+} Sn^{2+} Pd^{II} Bi^{3+} Tl^{3+}	Au^{III} As^{III} Sb^{III} Ge^{IV} Sn^{IV} Pt^{IV} Ir^{IV} Re^{IV} V^{V} As^{V} Sb^{V} Mo^{VI} W^{VI}

Grund der energetischen Charakteristiken.

in der äußeren Sphäre		Anionen mit leicht polarisierbaren Atomen in der äußeren Sphäre	
Niedrige elektrostatische Charakteristiken zweifach geladene Ionen mit $r > 3$ Å, einfach geladene Ionen mit $r > 1{,}4$ Å		Hohe elektrostatische Charakteristiken, vier- und dreifach geladene Ionen und zweifach geladene mit $r < 2{,}3$ Å	Niedrige elektrostatische Charakteristiken, einfach geladene Anionen und zweifach geladene mit $r > 2{,}3$ Å
Große einfach geladene Ionen mit $r > 2{,}2$ Å	Sonstige Ionen		

Rb^{+} Cs^{+}	Keine	Ag^{+} in saurer Lösung	
		Zn^{2+}	—
ClO_4^{-} MnO_4^{-} ReO_4^{-} BF_4^{-}	HCO_2^{-} $CH_3CO_2^{-}$ NO_2^{-} NO_3^{-} BrO_3^{-} ClO_3^{-}	S^{2-} Se^{2-} $Fe(CN)_6^{3-}$ $Fe(CN)_6^{4-}$	Cl^{-} Br^{-} J^{-} CN^{-} SCN^{-} $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^{-}$ $S_2O_3^{2-}$

der die Analysenflüssigkeit enthält, und die Enden der hineinragenden Elektroden dar. — Die beiden vorstehend beschriebenen Elektrodenpaare sind für kathodische oder anodische Abscheidungen geeignet. $5 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ g Kupfer werden aus Lösungen, die außerdem noch Zink, Eisen oder Nickel als Sulfate in etwa 100fachem Überschuß enthalten können, innerhalb 10 min abgeschieden. Bei einer angelegten Spannung von 2,2 V beträgt die Stromstärke 10^{-4} A. Analog wird die anodische Abscheidung von Blei als PbO_2 ($5 \cdot 10^{-7}$ g) bei 2,7 V Spannung beschrieben. — Außer der qualitativen Beobachtung der abgeschiedenen Substanzen im Mikroskop ist auch ihre quantitative Bestimmung möglich. Man löst die Substanzen auf und mißt die Färbung mit einem geeigneten Reagens (Cu mit Diäthyldithiocarbaminat, Pb mit Dithizon). — Auch die aus der Makroanalyse bekannten Trennungen durch Abscheidung gewisser Metalle (z. B. Eisen, Chrom) an der Quecksilberkathode werden im Ultramikromaßstab ausgeführt. Hierfür benötigt man das in Abb. 3 (S. 48)

dargestellte Elektrodenpaar, das sich von der einfachen Gabelelektrode durch die nochmals für sich gegabelte Kathode unterscheidet. An dieser Kathode wird vor Beginn der Analyse ein Quecksilbertropfen, dessen Oberfläche etwa $2 \cdot 10^{-3}$ cm² betragen soll, elektrolytisch abgeschieden. Eine beiderseits offene Capillare dient

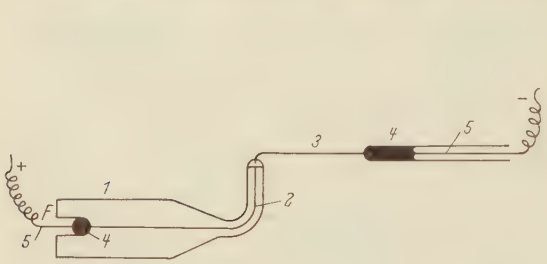


Abb. 1.

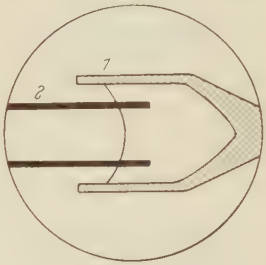


Abb. 2.

Abb. 1. Ausführung der Elektrolyse auf dem Kondensorstäbchen: 1 Kondensorstäbchen; 2, 3 Elektroden; 4 Quecksilberkontakte; 5 Stromzuführung.

Abb. 2. Elektrolyse mit Platin-Gabelelektroden, Ansicht unter dem Mikroskop: 1 Mikrokonus mit dem Elektrolyten; 2 Elektroden.

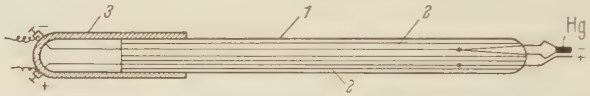


Abb. 3. Quecksilber-Mikrokathode: 1 Glasrohr; 2 Isoliercapillaren; 3 Kunststoffkappe.

zur Aufnahme der Analysenflüssigkeit (0,3—0,7 ml). Die Capillare muß einen genügend großen inneren Durchmesser haben, so daß die Elektroden einigen Abstand von der Wandung besitzen. Zur Abscheidung von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ g Chrom oder Eisen aus einer 10^{-7} g Vanadin enthaltenden Lösung wird eine Spannung von 3,6—3,8 V angelegt. Es fließt ein Strom von $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ A. Die Trennung ist in 10—15 min beendet. W. Antoni.

Über die Trennung von anorganischen Substanzen durch *Behandlung mit verschiedenen nichtwäßrigen Lösungsmitteln*, z. B. 98, 5%iger Schwefelsäure, Formamid, geschmolzenem Harnstoff, geschmolzenem Acetamid, Dimethylformamid, Pyridin, Dioxan, Eisessig, berichtet B. Sansoni[1]. Im Gegensatz zum normalen qualitativen Analysengang im Lösungsmittel Wasser, der nur die vorhandenen Ionen nachzuweisen gestattet, soll man auch bestimmen können, als welche Salze die Kationen im trockenen Analysensubstanzgemisch vorgelegen haben. Dabei sollen die aus verschiedenen Salzen primär gelösten Ionen sekundär häufig keine unlöslichen Niederschläge liefern. Zur Feststellung der Salze des Analysengemisches kocht man eine Spatelspitze der trockenen Analysensubstanz 10 min mit 20 ml Pyridin, filtriert noch heiß durch einen Glasfiltertiegel G 4 und prüft in 1 ml des Filtrates in salzsaurem wäßrigem Medium mit H_2S auf Hg. Das übrige Filtrat wird mit 10 ml Wasser und 5 ml konz. Schwefelsäure vorsichtig zur Trockne eingedampft. Mit Hilfe eines normalen wäßrigen Analysenganges bestimmt man nun im Rückstand des Pyridinextraktes und im eingedampften Filtrat die Kationen und Anionen. Aus der bekannten Löslichkeit verschiedener Salze in Pyridin (der Autor gibt eine Übersichtstabelle im Original) läßt sich dann auf die Salzmischung der Probe schließen.

[1] Angew. Chem. **66**, 595—597 (1954). Phil. Theol. Hochschule Regensburg.

Als Beispiel wird unter anderen die Analyse eines Gemisches aus $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $HgSO_4 \cdot 2H_2O$ angegeben. Da nur Kobalt*nitrat* in Pyridin löslich ist und im Pyridinextrakt die Hauptmenge des Kobalt gefunden wird ($CoSO_4$ ist unlöslich in Pyridin) hält der Autor die Analyse für eindeutig. — Auch für *quantitative* Bestimmungen kann die Methode anwendbar sein. Es wird die Bestimmung von Nickelnitrat neben anderen Nickelsalzen, anderen Erdalkali- und Alkalisalzen beschrieben. Man extrahiert mit Dioxan und wägt zurück bzw. bestimmt im Filtrat das Nickel mit Dimethylglyoxim. Die Genauigkeit derartiger Analysen liegt bei ± 1 bis 4%. K. Brodersen.

Zur Trennung und Identifizierung der Elemente der H_2S-Gruppe ersetzen P. Blanc und J. Racine[1] die Extraktion mit Ammoniumpolysulfid durch eine Behandlung mit halbkonz. Salzsäure. Dabei werden die Sulfide von Blei, Cadmium, Wismut, Antimon und Zinn gelöst, während die von Quecksilber, Arsen und Kupfer ungelöst bleiben. – *Ausführung.* Der Sulfidniederschlag wird mit Salzsäure (1:1) zum Sieden erhitzt. Den dabei bleibenden Rückstand löst man in Königswasser, dampft nahe zur Trockne ein und nimmt mit Wasser auf. In der Lösung können As, Hg und Cu in üblicher Weise nebeneinander nachgewiesen werden. — Aus der salzsauren Lösung des ursprünglichen Sulfidniederschlags wird mit Schwefelsäure Blei gefällt. Das Filtrat davon wird ammoniakalisch gemacht und in dem dabei auftretenden Niederschlag auf Bi, Sb und Sn geprüft. Im Filtrat der Ammoniakfällung wird Cd nach Zugabe von KCN als Sulfid niedergeschlagen. G. Denk.

Versuche über die Trennung und den Nachweis von Kationen auf Grund der unterschiedlichen *Diffusion in Gelatine* stellte M. Antelman[2] an. Durch Ausgießen von Gelatinelösung (16 g in 200 ml Wasser) auf Uhrgläser wurden Gelatineplatten hergestellt, in deren Mitte 0,2—0,4 ml der zu untersuchenden Salzlösung aufgetragen wurden. Nach einigen Minuten ist die Oberfläche trocken. Dann wurden geeignete Entwicklungsreagentien aufgetragen, die konzentrische Ringe sichtbar machen. Die Entwicklung dauert je nach dem Kation und dem Reagens 1 min bis 1 Std. Die Versuche wurden mit zahlreichen Paaren von Metallsalzen (Hg-Ag, Hg-Pb, Pb-Ag, Pb-Hg [Entwickler KJ oder K_2CrO_4], Bi-Fe [NH_4OH oder $Na_2B_4O_7$], Cu-Ag [NaOH], Fe-Ni [Na_3AsO_4], Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Zn, Fe-Cu, Cu-Co [$K_4Fe(CN)_6$ oder $K_3Fe(CN)_6$]) ausgeführt. Eine vollständige Trennung gelang in keinem Falle. Die Zone des langsamer wandernden Ions ist immer durch das andere verunreinigt. Ähnlich ist es bei Gemischen von 3 Ionen. Das Verfahren wird daher nur beschränkte Anwendung finden können. A. Kurtenacker.

Als orientierende Reaktion in der qualitativen Analyse verwendet Gy. Almássy[3] *die Reduktion von Morin.* Morin wird durch Zink in salzsaurer Lösung zu einem roten Farbstoff (Anthocyanidin) reduziert, falls kein Kation zugegen ist, dessen Elektrodenpotential positiver ist als das des Zinks. Die Reduktion ist nicht Folge des nascierenden Wasserstoffs, sondern des Elektrodenpotentials des Metalles, weshalb auch Morin in salzsaurer Lösung durch Cadmium oder Zinn nicht reduziert wird. Die Kationen können mittels dieser Reaktion in zwei Gruppen geteilt werden, wobei Chrom den Übergang bildet, da Cr^{II}-Ionen die Reduktion nicht beeinträchtigen, Cr^{III}-Ionen dagegen reduktionshindernd wirken. Bindet man aber die Cr^{III}-Ionen als Oxalatochromkomplexe, so ist die hindernde Eigenschaft des Chroms behoben. Gibt man also zu 1 ml Probelösung 0,5 ml 5%ige Oxalsäurelösung, 0,5 ml

[1] Chim. analytique **36**, 272 (1954).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1218—1219 (1954). Marantes Lab., Ventnor City N. J.
[3] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 77—78 (1954) [Ungarisch]. Med. Univ. Debrecen.

Salzsäure (1 : 1), ein wenig Zinkstaub und nach Einsetzen der Wasserstoffentwicklung 3–4 Tropfen 0,5%ige alkoholische Morinlösung, so bleibt die Farbe der Lösung unverändert wenn die Ionen Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} zugegen sind, im andern Fall wird die Lösung rot. J. Plank.

Mischungen von Trockenreagentien wie sie von E. Dannenberg[1] beschrieben werden, erweisen sich für die analytische Chemie als ebenso wertvoll wie die schon früher beschriebenen[2] Imprägnationen von einfachen Substanzen auf einer löslichen oder unlöslichen Trägersubstanz. Allerdings ist bei Mischungen zu beachten, daß im Moment des Auflösens Sekundärreaktionen auftreten können, welche sich beim Gebrauch des Reagenses als günstig oder ungünstig erweisen können. Folgende Reagensmischungen werden empfohlen: 1. Benedict-Reagens (17,3 g Kupfersulfat, 100 g Natriumcarbonat, 173 g Natriumcitrat) zum Glucosenachweis im Harn; für jeden Nachweis nimmt man 0,3 g. 2. Folin-Wu-Kupferreagens (4,5 g Kupfersulfat, 7,5 g Weinsäure, 40 g Natriumcarbonat). 3. Rotheras Reagens zum Nachweis von Aceton, Sulfiden und Sulfiten. Man mischt im Verhältnis 1 : 10 Reagens A (Natriumnitroprussiat 10%ig auf Natriumchlorid imprägniert) und Reagens B (50 g Ammoniumsulfat und 50 g Natriumcarbonat). Statt Natriumcarbonat benutzt man mit Vorteil Natriumphosphat. 3. o-Tolidinreagens Dr. Dannenberg (1 Teil o-Tolidin, 3 Teile Weinsäure, 3 Teile Bariumperoxyd, 3 Teile Calciumacetat). Es dient zum Nachweis von Vanadin und Blut und kann zur Unterscheidung von roher und pasteurisierter Milch benutzt werden. Mit roher Milch wird es blau. 4. Zum Ersatz der Reagenslösung nach Griess auf Nitrite dient eine Mischung von 0,1 g α-Naphthylamin, 0,5 g Sulfanilsäure, 6 g Weinsäure. 5. Folin-Wu Phosphomolybdatowolframatreagens. Man löst 70 g Molybdänsäure, 10 g Natriumwolframat und 40 g Natriumhydroxyd in Wasser, verdampft dieses und trocknet den Rückstand bei 100—120° C. 12 g des Gemisches löst man zum Gebrauch mit 25 ml konz. Phosphorsäure und Wasser zu 100 ml. Barbara Grüttner.

Photometrische Titrationen. A. L. Underwood[3] berichtet über die photometrischen Titrationen und ihre verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten. Der apparative Aufwand zur Durchführung solcher Titrationen ist gering. Prinzipiell läßt sich jedes Photometer dazu verwenden, jedoch sind gute Spektralphotometer (Coleman, Modell 14; Beckman, Modell DU) vorzuziehen. Die Titrationszelle[4] besteht aus einem Becherglas, in dessen Boden eine Küvette eingeschmolzen ist. Durch lichtdichte Abdeckung ist eine Bürette und ein Rührer, der bis in die Küvette ragt, in die Zelle eingeführt. Rührer und Bürette sind innerhalb der Zelle schwarz gestrichen. Während einer Titration wird die Extinktion gemessen und gegen das zugefügte Volumen des Titrationsmittels aufgetragen. Die photometrische Titration teilt mit der Amperometrie und Konduktometrie einen wichtigen Vorzug: Die gemessenen Eigenschaft (hier: Absorption) ist der Konzentration der zu verfolgenden Substanz direkt proportional. Die Genauigkeit photometrischer Titrationen ist mit der normaler photometrischer Bestimmungen zu vergleichen. Bei einer Bestimmung wird die gemessene Absorption in das analytische Resultat umgewertet, während der Endpunkt einer Titration sich aus dem Schnittpunkt zweier Geraden ergibt,

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 101—107 (1954). Hospital Mixto, Santiago del Estero (Argentinien).

[2] Dannenberg, E.: Anal. chim. Acta **8**, 310 (1953); vgl. diese Z. **143**, 129 (1954).

[3] J. chem. Educat. **31**, 394—397 (1954). Emory Univ., Georgia (USA).

[4] Goddu, R. F., und D. N. Hume: Analyt. Chemistry **22**, 1314—1317 (1950); Bricker, C. E., u. P. B. Sweetser; Analyt. Chemistry **24**, 409 (1952); vgl. diese Z. **137**, 283, 284 (1952/53).

deren Anstieg aus einer Zahl von Meßpunkten hervorgeht. Bei Reaktionen, die im Gebiet des Äquivalenzpunktes unvollständig sind, können durch Extrapolationen befriedigend genaue Ergebnisse erzielt werden. Die Anwendungsmöglichkeiten der photometrischen Titration sind, wie in vielen Beispielen gezeigt wird, zahlreich, z. B. lassen sich Säure-Base-, Oxydation-Reduktions-, Fällungs- und komplexbildende Reaktionen verfolgen. Ferner erlaubt sie Untersuchungen in nichtwäßrigen Medien. Bei Verwendung von Instrumenten, die das UV-Gebiet des Spektrums zugänglich machen, wird das Anwendungsgebiet noch wesentlich erweitert. Für ausführlichere Unterrichtung muß auf die Originalliteratur verwiesen werden. H. Specker.

Kryoskopische Titrationen nennen M. Usanovič, T. Sumarokowa und Ju. Nevskaja[1] eine Fällungstitration, bei deren Endpunkt die (Temperatur)-Depression des Gefrierpunktes entweder verschwindet (im einfachsten Falle) oder ein Minimum erreicht. Als Beispiele werden angeführt: die Titration von *Pyridin mit* $SnCl_4$ oder von $SnCl_4$ *mit Pyridin* im kryoskopischen Lösungsmittel Dichlorbenzol; in beiden Fällen erreicht die Depression am Titrationsendpunkt den Nullpunkt. Analog können *Dioxan sowie Furfurol mit* $SnCl_4$ titriert werden. Komplizierter stellt sich die Titrationskurve dar, wenn 2 Verbindungen durch eine dritte austitriert werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pyridin und Chinon in Dichlorbenzol und Titration mit $SnCl_4$ fällt zuerst Pyridin aus; die Depression erreicht dabei nicht den Nullpunkt, sondern ein Minimum. Von diesem ab steigt sie wieder an, und zwar bis zu einem Knickpunkt, der (vom Endpunkt der Pyridintitration ab) den Endpunkt der Chinontitration anzeigt. Von da ab steigt die Depression wieder steiler der zugesetzten Menge $SnCl_4$ proportional an. Nach diesem Verfahren konnten (mit $SnCl_4$) *Äthylalkohol von Furfurol* und *Aldehyd, Aceton und Chinon von Dioxan* getrennt werden. A. von Wilpert.

Zur Darstellung von Schwefelsäurestandardlösungen verwendet R. E. Essery[2] eine Lösung mit 32—39 Gew.% H_2SO_4, deren Prozentgehalt an H_2SO_4 *durch Messen des spezifischen Gewichts* sehr genau ermittelt werden kann. Man gibt 360 ml konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) in 1 Liter dest. Wasser, bestimmt bei 20° C das spez. Gew., bezogen auf Wasser von 20° C und erhält dann nach der Gleichung: Prozentgehalt = 343,61 · (log spez. Gew.) − 0,1875 den Gehalt der Lösung. Aus einer an der Luft abgewogenen Menge W dieser Lösung, die 6 Monate haltbar ist, ergibt sich beim Verdünnen zu 1 Liter eine Säure der Normalität n, nach der Gleichung $n = \frac{W \cdot \%\,\text{Gehalt}}{4901{,}6}$. Die Abweichungen betragen bei genauer Einhaltung der Temperatur etwa 1/10000. G. Denk.

Gesättigte Lösungen zur Herstellung von Standardlösungen. E. M. Gálvez-Laguarta[3] schlägt vor, bei Titrationen und ähnlichen Gehaltsbestimmungen mehr Anwendung von „aus sich bestimmten Lösungen", d. h. von gesättigten Lösungen zu machen. Es ist dann nur nötig sie über einem Überschuß an Substanz stehen zu lassen, um sicher zu sein, daß eine gesättigte Lösung vorliegt, und die Temperatur zu messen. Geeignete Tabellen über ihre Normalität wären leicht herzustellen. — Für die Acidimetrie werden gesättigte Alkalihydroxydlösungen und Calciumhydroxydlösungen vorgeschlagen, für die Alkalimetrie Borsäure, Weinsäure und Salicylsäurelösungen und für weitere Bestimmungen Gipslösung, Kaliumhydrogentartratlösung u. a. Irmgard Schweitzer.

[1] Dokl. Akad. Nauk (Ber. Akad. Wiss.) SSSR, N.S. **98**, 617—618 (1954) [Russisch].
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 501—506 (1954). Univ. Birmingham (England).
[3] Inform. Quím. analít. **8**, 153—156 (1954). Zaragoza.

Eichung einer Salzsäure-Standardlösung durch Coulometrie bei konstantem Strom. Nach Versuchen von J. Badoz-Lambling[1] ist die coulometrische Einstellung des Titers wäßriger Salzsäure auf 0,2% genau möglich, wenn die mit Kalium- oder Natriumchlorid versetzte Säurelösung mit konstanter Stromstärke (70—100 mA aus einem Sefram-Stabilisator) zwischen Platinkathode in der Säure und einer durch eine Brücke mit gesätt. Kaliumchloridlösung verbundenen großflächigen Quecksilberanode in gesätt. Kaliumchloridlösung elektrolysiert wird. Bei kräftiger Rührung wird der Endpunkt der Analyse zuverlässig am Umschlag von Bromphenolblau (p_H 4,3) feststellbar. 10—20 ml einer $5 \cdot 10^{-2}$ n Säure werden mit 70 mA in 10—20 min analysiert. K. Cruse.

Konduktometrische Standardisierung von Lösungen zweiwertiger Metall-Ionen. Die vielseitige Verwendung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure (Versenat, Komplexon III) zur titrimetrischen Bestimmung zweiwertiger Metall-Ionen haben J. L. Hall, J. A. Gibson jr., P. R. Wilkinson und H. O. Phillips[2] zum Anlaß genommen, der maßanalytischen Standardisierung solcher Lösungen die konduktometrische Methode gegenüber zu stellen. Die Versuche zeigen, daß die Bestimmung von Cu^{II}, Zn, Pb, Ni, Co, Ca, Ba, Sr, Mg, Mn, Cd, Fe^{II} und Hg^{II} im Konzentrationsbereich zwischen 0,001 und 0,5 m konduktometrisch mit der durchaus vergleichbaren Genauigkeit von im Mittel $-0{,}05\%$ (Cu^{II}, Ba) bis $-0{,}08\%$ (Pb, Mn, Cd, Zn, Mg, Ca, Sr, Hg^{II}) bei einem Maximalfehler von 0,2% möglich ist und der Vergleich beider Methoden Unterschiede von nur 0,3%, entsprechend 0,1 ml des Titranden, erkennen läßt. Das Verfahren ist auch bei La und Ce^{III} anwendbar, nicht aber bei Cr^{III}, Sn^{II}, Ag, Be und Al, trotzdem auch mit diesen Ionen Komplexe gebildet werden. Am besten wird stets in einer der optimalen Beständigkeit der gebildeten Komplexe entsprechenden Pufferlösung gearbeitet. K. Cruse.

Bei der direkten Titerstellung von Titan(III)-salzlösungen mit Kaliumdichromat treten bei Gegenwart von Eisen Fehler auf, die schon bei Mengen von 0,005 bis 0,065% Fe beträchtlich sind. Eisenfreie Titansalzlösungen kann man entweder nach einer älteren Vorschrift von E. Polidori[3] oder nach einer Methode von J. J. Lamond[4] darstellen. Nach diesem gibt man zum käuflichen $TiCl_3$ 10% konz. Salzsäure, oxydiert die Lösung durch tropfenweise Zugabe von konz. Salpetersäure unter Erwärmen und setzt nach dem Erkalten 10%ige Ammoniumrhodanidlösung in kleinen Anteilen hinzu, wobei man nach jeder Zugabe das gebildete Eisenrhodanid mit Amylalkohol-Äther (1:1) extrahiert. Wenn bei weiterer Zugabe von Rhodanid die Lösung nur noch orangegelb wird, extrahiert man ein letztes Mal mit Amylalkohol-Äther, um das gebildete Titanrhodanid zu entfernen, extrahiert schließlich den Amylalkohol aus der Lösung mit Äther und vertreibt diesen durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Mit Zinkamalgam reduziert man dann Ti^{IV} wieder zu Ti^{III} und erhöht den Gehalt an Säure auf 40%. Da eine eisenfreie Titan(III)-sulfatlösung nach keiner der beiden Methoden dargestellt werden kann, gibt man zu einer eisenfreien Chloridlösung einen geringen Überschuß an Schwefelsäure und entfernt die Hauptmenge der Salzsäure durch Kochen. Diese eisenfreien Lösungen liefern bei der direkten Titration mit Dichromat einwandfreie Werte. — Da alle untersuchten Titansalze geringe Mengen Eisen enthielten, empfiehlt es sich im allgemeinen die Titerstellung entweder gegen Eisen(III)-ammoniumsulfat oder indirekt mit Kaliumdichromat über

[1] Chim. analytique **36**, 291—293 (1954). École Super. Phys. Chim., Paris.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1484—1486 (1954). Univ. Morgantown, W. Va. (USA).

[3] Z. anorg. allg. Chem. **19**, 306 (1899); vgl. diese Z. **68**, 378 (1926).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 217—221 (1953). Ministry of Supply, Bishopton, Renfrewshire (Schottland).

Eisen(II)-ammoniumsulfat vorzunehmen, da bei diesen beiden Methoden der Eisengehalt nicht stört. — Es wird ferner darauf hingewiesen, daß $TiCl_3$ geeigneter als $Ti_2(SO_4)_3$ ist, da es bei teilweiser Oxydation nicht trüb wird, in der Bürette etwas besser haltbar ist und meist weniger Eisen enthält als das Sulfat. G. Denk.

Über die Verwendung von fünfwertigem Wolfram als reduzierendem Titranten bei potentiometrischen Titrationen berichten A. R. Tourky, I. M. Issa und A. M. Amin[1]. Der Titrant wird durch elektrolytische Reduktion an Platin aus Natriumwolframat in 10 n Salzsäure in einer Zelle mit Sinterglasdiaphragma gewonnen. Wird diese Lösung unter Kohlendioxyd gehalten, so ist sie ausreichend (14 Tage) haltbar. Kann aus bestimmten Gründen, z. B. beim Einstellen der Lösung mit Kaliumdichromat nur bei niederer Salzsäurekonzentration gearbeitet werden, so muß eine Wolframsäurefällung durch Zusatz von Phosphorsäure verhindert werden. Allerdings beträgt dann der Fehler (ebenso wie bei Titrationen bei 50° C) etwa 2% gegenüber 0,5% bei 8 n Salzsäure bei 25° C. In 10,5 n Salzsäure (bzw. in 8 n) liegt das Redoxpotential $W^{VI} \rightleftharpoons W^{V}$ bei 0,247 V (bzw. bei 0,108 V) und zeigt somit stärker reduzierende Wirkung an als Lösungen des fünfwertigen Molybdäns mit dem Redoxpotential von 0,470 V in 8 n Salzsäure[2]. — *Dreiwertiges Eisen* kann quantitativ in 8—10 n Salzsäure oder in einer Mischung von 0,5 n Salzsäure und 0,5 n Phosphorsäure, *zweiwertiges Kupfer* in 8 n Salzsäure titriert werden, sämtlich bei 80° C. Auch eine *Jodatbestimmung* ist möglich, wenn die Jodatlösung als Titrant verwendet und in 5 n Salzsäure mit Phosphorsäurezusatz titriert wird. Allerdings muß dann die Wolframlösung unter entsprechenden Bedingungen eingestellt sein. Die Titrierfehler liegen unter 1%. K. Cruse.

Über Erfahrungen mit der Chromometrie [Titration mit Chrom(II)-lösungen] berichtet J. Slavik.[3] Chrom(II)-lösungen haben gegenüber anderen Maßlösungen der Reduktometrie den Nachteil, daß sowohl die Cr^{II}- als auch die entstehenden Cr^{III}-Lösungen stark gefärbt sind; ihr Vorteil ist das sehr niedrige Normalpotential (−0,41 V) das die Titration von Titan(IV) ermöglicht. Der Verf. beschreibt eingehend die elektrolytische Herstellung der Chrom(II)-Lösungen, die im wesentlichen nach E. Müller[4] erfolgt; ferner werden die Titrationsapparatur, die potentiometrische Titerstellung mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung beschrieben, und Angaben über die Titerabnahme mit der Zeit gemacht. — *Anwendungsbeispiele. Titration von Eisen und Titan nebeneinander.* Man arbeitet am besten in schwefelsaurer Lösung, oxydiert zunächst das Eisen mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung, und titriert hierauf unter Durchleiten von CO_2 und Rühren mit 0,1 n $CrSO_4$-Lösung. Man erhält 2 sehr scharfe Potentialsprünge, von welchen der erste der Reduktion des Permanganatüberschusses, der zweite der Eisenreduktion entspricht. Der dritte, der Reduktion des Titans entsprechende Sprung ist ohne erkenntliche Ursache manchmal sehr mäßig. Die Bestimmung gelingt auch in Anwesenheit von Phosphorsäure. In salzsaurer Lösung verwendet man 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung zur Oxydation des Eisens und 0,1 n $CrCl_2$-Lösung als Maßflüssigkeit. Hier ist der Potentialsprung der Eisenreduktion weniger scharf als in schwefelsaurer Lösung. — Bei der *Bestimmung von Eisen und Molybdän* nebeneinander (z. B. in Lösungen von *Molybdänit*) arbeitet man in schwefelsaurem Medium mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung als Oxydationsmittel. Spätestens nach dem Potentialsprung des Eisens erhitzt man auf 60° C und erhält dann einen scharfen, der Reduktion $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$ entsprechenden Sprung. Bei der Bestimmung

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 168—177 (1954). Univ. Cairo (Ägypten).
[2] Tourky, A. R., M. Y. Farah u. H. K. el Shamy: Analyst (London) **73**, 258 (1948).
[3] Chem. Techn. **6**, 528—532 (1954). Prag.
[4] Müller, E.: Elektrometrische Maßanalyse, 6. Aufl., Dresden und Leipzig 1942.

kleiner Mengen *Vanadin in Titanchlorid* erhält man zwei Potentialsprünge, die den Reduktionen von V^{V} zu V^{IV} und von V^{IV} zu V^{III} entsprechen. Das chromometrische Verfahren kann auch zur Bestimmung von Cu^{II} und Sn^{IV} dienen, während für As^{V}, Sb^{V}, W^{VI} keine brauchbaren Resultate erzielt wurden. H. Kurtenacker.

Über Anwendungen der Komplexone in der analytischen Chemie gibt G. Bergshoeff[1] eine ausführliche Übersicht mit 202 Literaturzitaten (die Literatur ist bis Anfang 1954 berücksichtigt). Nach Besprechung einiger allgemeiner Eigenschaften der Komplexone werden die Anwendungen in der Volumetrie, Gravimetrie, Colorimetrie, Polarographie, bei Metalltrennungen, in den Trennungen durch Ionenaustausch und in der qualitativen Analyse behandelt. In einem Anhang sind verschiedene (auch nicht analytische) Anwendungen zusammengestellt. H. Kurtenacker.

Bei komplexometrischen Titrationen mit Eriochromschwarz T als Indicator können nach R. Přibil[2] die durch Aluminium und Eisen(III) verursachten Störungen mit Hilfe von *Triäthanolamin* beseitigt werden. Das Triäthanolamin muß hier sorgfältiger gereinigt werden als bei den entsprechenden Bestimmungen mit Murexid als Indicator[3]. Man destilliert die Base bei 135—145° C und 0,3—0,6 mm Druck. Zur Maskierung von Aluminium müssen auf je 30 mg Al 5—7 g Triäthanolamin in einem Titrationsvolumen von 250—350 ml verwendet werden. In Lösungen mit mehr als 120 mg Al verbleibt ein Teil des Aluminiums nach Zusatz des Ammoniak-Ammoniumchloridpuffers als Aluminiumhydroxyd ungelöst; das Hydroxyd stört die folgende Titration. — *Bestimmung von Magnesium.* Man verdünnt die höchstens 120 mg Al enthaltende Lösung auf 250—300 ml, setzt 0,5—1 g NH_4Cl, 5—20 ml Triäthanolamin sowie einige Milliliter Pufferlösung (54 g NH_4Cl — 350 ml 25%iges Ammoniak im Liter) zu und titriert die nach kurzer Zeit völlig klar gewordene Lösung mit Komplexonlösung (Eriochromschwarz T als Indicator) bis zur tiefblauen Färbung. Bei hohem Al-Gehalt kehrt die ursprüngliche Farbe mit der Zeit zurück, was aber unbeachtet bleibt. Enthält die zu untersuchende Lösung außer Al auch Ni, Co, Cu, Zn oder kleine Mengen (weniger als 10 mg) Fe^{III}, so gibt man außer Triäthanolamin auch genügende Mengen Kaliumcyanid als Komplexbildner zu. Die Lösung wird dann farblos, in Gegenwart von Co oder Fe^{III} gelb. Der Farbumschlag des Indicators erfolgt im letzten Falle von Rot nach Dunkelgrün. — Zur Maskierung von Mangan ist außer Triäthanolamin auch Hydroxylamin zuzusetzen. Man versetzt die Al und Mn enthaltende Lösung mit 1 g NH_4Cl, einigen Kriställchen NH_2OH-Salz und der erforderlichen Menge Triäthanolamin. Die Lösung bleibt auch nach Pufferzusatz farblos. — *Zink* oder *Cadmium* werden wie Mg bestimmt. — *Bestimmung von Mangan.* Man versetzt die schwach saure Lösung mit NH_4Cl, NH_2OH, Triäthanolamin, Pufferlösung, außerdem mit *Magnesiumkomplexonatlösung* (MgY^{2-}) und schließlich mit KCN. Titriert wird das nach der Gleichung: $MgY^{2-} + Mn^{2+} = MnY^{2-} + Mg^{2+}$ frei gewordene Magnesium-Ion mit Komplexonlösung. Der Farbumschlag ist scharf. H. Freytag.

Für Titrationen in nichtwäßrigen Lösungen empfehlen C. N. Reilley und B. Schweizer[4] die photometrische Endpunktbestimmung im UV-Licht nach der Arbeitsweise von C. E. Bricker und P. B. Sweetser[5]. Titriert wurden Chinolin, o-Chloranilin, m-Chloranilin und ein Gemisch von o-Chloranilin und Natriumacetat in

[1] Chem. Weekbl. **1954**, 581—589, 593—600 [Holländisch].

[2] Chem. Listy **48**, 382—385(1954)[Tschechisch]. Inst. f. Pharm. u. Biochem. Prag.

[3] Přibil, R.: Chem. Listy **47**, 1173, 1333 (1953); vgl. diese Z. **142**, 455, 456 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1124—1126 (1954). Univ. Chapel Hill, N.C. (USA).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 409 (1952); vgl. diese Z. **137**, 283/84 (1952/53); vgl. auch diese Z. **141**, 55 (1954); **143**, 201 (1954).

Eisessiglösung mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessiglösung als Maßflüssigkeit. Die Titrationen wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell DU durchgeführt. Die Titrationsküvette war mit Ausnahme der Lichtein- und -austrittsseite schwarz lackiert und mit einem Bakelitdeckel verschlossen, der mit zwei Bohrungen, eine für die Spitze der Mikrobürette und die andere für den Rührer versehen war. Alle Titrationen wurden in einem temperaturkonstanten Raum durchgeführt, weil der Temperaturkoeffizient des Eisessigs etwa 5mal größer ist als der von Wasser. Von den untersuchten Substanzen wurden in Eisessiglösungen sowohl von der basischen als auch von der sauren Form Absorptionskurven aufgenommen und die günstigste Wellenlänge für die Titrationen aus diesen Kurven entnommen. Diese Wellenlängen sind für Chinolin 350 mμ, für o-Chloranilin 312 mμ, für m-Chloranilin 314 mμ. Chinolin und m-Chloranilin geben sehr scharfe Endpunkte, bei o-Chloranilin ist die Titrationskurve in der Nähe des Endpunktes abgerundet, der Endpunkt muß daher durch Extrapolation (verlängerung) der Geraden vor Erreichen und nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes ermittelt werden. Alle Titrationsergebnisse stimmen mit den bei der potentiometrischen Titration erhaltenen Zahlen überein. Natriumacetat zeigt keine Absorption im UV-Licht; im Gemisch mit o-Chloranilin wird Natriumacetat als die stärkere Base zuerst neutralisiert, das Ende der Neutralisation ist durch einen scharfen Knick in der Titrationskurve gekennzeichnet. Der zweite Knick entspricht dem Ende der o-Chloranilintitration. Mit potentiometrischer Endpunktbestimmung kann das Gemisch nicht analysiert werden. H. Pohl.

Indicatoren. *Einen Mischindicator für acidimetrische Titrationen von Alkalicarbonat zu freier Kohlensäure* empfiehlt M. Greene[1]. Man fügt zum Mischindicator aus Thymolblau und Kresolrot[2], der bei der Hydrogencarbonatstufe umschlägt, noch Bromkresolgrün. Der neue Mischindicator zeigt etwa bei p_H — 4 einen scharfen Umschlag von Grün nach Gelb. Man verwendet 0,1%ige wäßrige Lösungen, die beim Bromkresolgrün noch 2,9 ml 0,05 m Natronlauge in 100 ml Lösung und beim Thymolblau noch 4,3 ml der Natronlauge in 100 ml Lösung enthalten. Zum Gebrauch mischt man die Lösungen von Thymolblau, Kresolrot und Bromkresolgrün im Vol.-Verhältnis 6:1:14. Für je 100 ml der zu titrierenden Carbonatlösung werden 6 —8 Tropfen dieser Mischung zugesetzt. Als Vergleichslösung, die die Umschlagsfarbe des Mischindicators für Sodatitrationen zeigt, kann man eine Lösung verwenden, die 15,3 g Kaliumdihydrogenphosphat und 6—8 Tropfen Indicatorlösung in 100 ml enthält. K. Brodersen.

Das Schiffsche Reagens, welches sich mit Alkali rot färbt, kann nach S. N. Bhattacharya und A. Ghose[3] *als Säure-Basen-Indicator* für die Titration von starken Säuren mit starken oder schwachen Basen verwendet werden[4]. Das Umschlagsgebiet des Indicators, der sich ähnlich dem Methylorange verhält, liegt zwischen p_H 3 und 5,5; die Konzentration der zu titrierenden Säure soll etwa 0,1 n bis 1 n betragen. — Darstellung der empfindlichen Indicatorlösung vgl.[4]. — *Ausführung der Titration.* Die Lösung der Säure, etwa 25 ml, versetzt man mit 0,5 ml der Indicatorlösung und titriert mit Alkalilauge oder Ammoniak bis zur schwachen Rotfärbung. Dann gibt man die Lauge nur noch tropfenweise zu, wobei man jedesmal einige Sekunden wartet. Der Neutralpunkt wird durch einen scharfen Sprung in der Farbintensität angezeigt. G. Denk.

[1] Chemist-Analyst **43**, 91 (1954). Elmira College, Elmira, New York (USA).

[2] Simpson, S. G.: Ind. Engng. Chem. **16**, 709 (1924).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 309—312 (1954). Presidency Coll. und Bose Inst., Calcutta (Indien).

[4] Vgl. dazu Bhattacharya, S. N., u. A. Ghose: Anal. chim. Acta **11**, 244, 249 (1954); vgl. diese Z. **145**, 295 (1955).

Über chemiluminescente Indicatoren als Hilfsmittel bei volumetrischen Analysen berichtet zusammenfassend F. KENNY[1]. Das wesentliche darüber ist bereits früher veröffentlicht worden[2]. J. EISENBRAND.

Einen beständigen Murexidindicator bildet nach G. BRUNISHOLZ[3] die goldgelb gefärbte, absolut alkoholische Lösung von Magnesiumpurpurat. Man erhält die Lösung, indem man 1,0 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (p.a.) in 100 ml absolutem (nicht in 95%igem) Alkohol löst, 200 mg Murexid zufügt, 1 Std stark schüttelt und dann filtriert. In braunen Flaschen bleibt die Lösung mindestens 4 Monate unverändert. Die Lösung kann als Indicator für alle Titrationen dienen, bei denen Mg nicht stört, z. B. für die komplexometrischen Titrationen von Ca, Cu, Co (nicht für Ni), ferner für die Bestimmung von Fluor mit Cer(III)-chloridlösung[4]. H. KURTENACKER.

W. D. NORDLING[5] berichtet über *die Herstellung einer haltbaren Stärkelösung für die jodometrische Titration. — Vorschrift.* Eine Mischung von 50 ml Glycerin und 50 ml dest. Wasser erhitzt man zum Sieden, gibt 1 g lösliche Stärke in 2—3 ml Wasser unter Rühren zu und kocht noch 3 min. Nach dem Abkühlen ist die Lösung gebrauchsfertig und mindestens 6 Monate ohne Zeichen von Zersetzung oder Schimmelbildung haltbar. Der erzielte Farbton bei der Titration ist der gleiche, als wenn eine frischbereitete Stärkelösung benutzt wird. H. POHL.

Die Herstellung einer beständigen, sehr empfindlichen Stärkelösung in 10%iger Essigsäure beschreibt J. L. LAMBERT[6] im Anschluß an frühere Veröffentlichungen[7]. — *Darstellung.* Man löst 2,5 g der „Linear"-Fraktion von 2mal aus 1-Butanol umkristallisierter Kartoffelstärke in weniger als 600 ml kochendem Wasser und filtriert noch heiß durch ein engporiges Filter. Nach dem Abkühlen gibt man ein Gemisch aus 100 ml Eisessig und 100 ml Wasser unter gutem Umrühren hinzu und verdünnt auf 1 l. Während Stärkelösungen im allgemeinen nur wenige Tage oder Wochen haltbar sind, bleibt die so bereitete Lösung auch nach 1 Jahr noch klar, da die Essigsäure das Wachstum der Bakterien verhindert. Die Essigsäure stört bei den meisten Titrationen nicht. G. DENK.

Die Verteilungskoeffizienten von Kupfer(II)-dithizonaten zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff haben R. W. GEIGER und E. B. SANDELL[8] bestimmt. Die Gleichgewichtskonstanten für primäres und sekundäres Kupfer(II)-dithizonat und für die Dithizonatextraktion wurden colorimetrisch bestimmt. Auch die primäre Dissoziationskonstante von Dithizon in Äthylalkohol-Wassermischungen wurde neu bestimmt. — Durch die Untersuchungen wird nachgewiesen, daß die Lösungen von primärem Kupfer(II)-dithizonat in Tetrachlorkohlenstoff zum Teil in sekundäres Kupfer(II)dithizonat und freies Dithizon dissoziiert sind. Kupfer kann quantitativ aus 1 m mineralsaurer Lösung mit 0,01%iger Dithizonlösung in Tetrachlorkohlen-

[1] Trans. New York Acad. Sci., Ser. 2, **16**, 394—398 (1954). Hunter College, New York, N.Y.

[2] KENNY, F., u. R. B. KURTZ: vgl. diese Z. **135**, 280 (1952); **141**, 55 (1954); KENNY, F., u. R. B. KURTZ: Analyt. Chemistry **25**, 1550 (1953).

[3] Helvet. chim. Acta **37**, 1546—1547 (1954). Univ. Lausanne.

[4] Vgl. BRUNISHOLZ, G., u. J. MICHOD: Helv. chim. Acta **37**, 598 (1954); vgl. diese Z. **144**, 386 (1955).

[5] Chemist-Analyst **42**, 70 (1953). Grinnell Co., Inc., Providence, R. I. (USA).

[6] Analyt. Chemistry **25**, 984—985 (1953). Kansas State College, Manhattan, Kan.

[7] LAMBERT, J. L.: Analyt. Chemistry **23**, 1247, 1251 (1951); vgl. diese Z. **136**, 299, 379 (1952).

[8] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 197—208 (1953). Univ. Minneapolis, Minn.

stoff extrahiert werden, indem man so oft die Ausschüttelung wiederholt, bis die zugegebene Dithizonlösung ihre Farbe nicht mehr ändert. Beträgt die Konzentration der Dithizonlösung nur $3 \cdot 10^{-5}$ m, werden nur 99,9% des Kupfers aus einer 0,1 m mineralsauren wäßrigen Lösung extrahiert; bei $1 \cdot 10^{-5}$ m Dithizon werden 99% extrahiert. Pufferlösungen braucht man nicht zu verwenden. Bei exakten Analysen sollte man die Entfernung des ohnehin geringen Dithizonüberschusses aus der Tetrachlorkohlenstofflösung mit alkalisch-wäßriger Lösung vermeiden, da sich dann kein sekundäres Dithizonat bildet. K. Brodersen.

Zur potentiometrischen Bestimmung von KJ, KJO$_3$, KCN, Methanol, Glycerin, Phenol und Salicylsäure verwenden B. Singh, A. Singh und G. Singh[1] die von J. Holluta[2] und O. Sackur und W. Tägener[3] studierte Reduktion des Permanganat-Ions durch Ameisensäure in alkalischer Lösung. Nach H. Stamm[4] verfährt man so, daß die zu bestimmende Substanz in Lösung zu einem Überschuß an Permanganat gegeben und der Überschuß des letzteren mit Natriumformiat zurückgemessen wird. Um zu verhindern, daß auch die zweite Reduktionsstufe des Permanganats über Manganat hinaus zu Mangandioxyd erreicht wird, erfolgt ein Bariumsalzzusatz, welcher das gebildete Manganat-Ion schnell niederschlägt. Nach Heredia[5] können so auch Kaliumphosphit, Ameisensäure und Formaldehyd titriert werden. — *Ausführung.* Eine bekannte Menge der Substanz gibt man zu einem bekannten Überschuß einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung, welcher 10 bis 30 ml 30%ige Natronlauge zugesetzt wurde. Man beläßt 10 min bei 25°C, bzw. — bei Gegenwart organischer Substanz — bei 45° C, versetzt dann mit ungefähr 10 bis 30 ml 30%iger $BaCl_2$-Lösung und titriert unter mechanischem Rühren mit HCO_2Na-Lösung zurück. Die Potentialmessungen erfolgen an einer glänzenden Platinfolie, einer gesätt. Kalomelelektrode und mit einer Agar-Agar-KCl-Brücke bei 25° C. Die erhaltenen Potentialsprünge werden in Millivolt gemessen und graphisch wiedergegeben. Sie liegen zwischen 71—158 mV/0,05 ml Titrant. A. Schleicher.

α-Phenyl-β-oxypropionsäure (Tropasäure) gibt nach Untersuchungen von A. Waksmundzki und S. Pęksa[6] in freiem Zustande Niederschläge mit Ag^+- und Hg^+-Ionen, das Ammoniumsalz der Tropasäure fällt Hg^+-Ionen quantitativ, weniger vollständig Ag^+, UO_2^{2+} und Th^{4+}, wenig Pb^{2+} und Sn^{2+} und gar nicht Na^+, K^+, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Tl^+, Ce^{3+}. Verdünnte Hg^{2+}-Lösungen bleiben auf Zusatz des Ammoniumsalzes der Tropasäure klar, konzentrierte $Hg(NO_3)_2$-Lösungen zeigen Trübungen. Das Ammoniumsalz der Tropasäure kann als selektives Reagens zum Nachweis von Hg^+ neben anderen Metallen besonders auch neben Hg^{2+} dienen. Die Grenzkonzentration für den Nachweis beträgt $1:5 \cdot 10^5$. Der Niederschlag ist das einfache Hg^I-Salz der Tropasäure mit dem Molverhältnis 1 Hg:1 Tropasäure. (Bei gravimetrischen Bestimmungen ergibt sich nur ein Molverhältnis 1:0,987, weil der Niederschlag sich beim Trocknen etwas zersetzt, konduktometrische Bestimmungen liefern das Verhältnis 1:1,02.) Die konduktometrische Titration kann auch zur Hg^I-Bestimmung neben kleinen Mengen Pb^{2+} dienen, in Gegenwart größerer Pb-Mengen liegen jedoch die Hg^I-Werte zu niedrig. In Gegenwart von Mg^{II} liefert die konduktometrische Hg^I-

[1] J. Indian chem. Soc. **30**, 488—490 (1953). Panjab Univ. College, Hoshiarpur.
[2] Z. physik. Chem. **102**, 32, 276 (1922); vgl. diese Z. **66**, 460 (1925).
[3] Z. Elektrochem. **18**, 718 (1912).
[4] Angew. Chem. **47**, 791 (1934); **48**, 710 (1935).
[5] Arch. farm. bioquím. Tucuman **3**, 173 (1947).
[6] Ann. Univ. Mariae Curie Sklodowska (Lublin), Sect. AA, **7**, 157—170 (1954) [polnisch, m. engl. Zus.fass.].

Bestimmung sehr gute Werte, wenn die Hg^{II}-Konzentration kleiner als 20% ist. Bei höheren Hg^{II}-Konzentrationen werden die Resultate unscharf. H. Freytag.

Das bis-Amidoxim der Bernsteinsäure (*Butan-bis-amidoxim*, $C_4H_{10}O_2N_4$), wurde von M. Kuraš und E. Růžička[1] auf seine analytischen Reaktionen mit Metallsalzen untersucht. 1 ml Metallsalzlösung (meist 0,1 n) wurde mit 0,5 ml 5%iger wäßriger Reagenslösung versetzt. *Kupfer(II)* gibt Braungrünfärbung, *Eisen(III)* Braunrotfärbung (Empfindlichkeit in beiden Fällen 10 [D] l; Grenzkonz. 1:100000). — Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+} geben Fällungen, deren Zusammensetzung zum Teil festgestellt wurde. H. Freytag.

Die analytische Bedeutung der Kojisäure (5-Oxy-2-oxymethyl-4-pyron) wurde von A. Okáč, L. Sommer und G. Rády[2] eingehend untersucht. 1—1,5% wäßrige Lösungen der Säure liefern mit vielen Metall-Ionen Färbungen oder Niederschläge. Charakteristisch sind die Reaktionen mit Fe^{3+}, UO_2^{2-} und Cu^{2-}. *Eisen(III)-salze* geben bei $p_H > 1$ rote bis orangerote Lösungen, nach Zusatz von Natriumacetat (p_H 5—6) schlägt die Farbe nach Gelborange um. Die Empfindlichkeit der Reaktion auf der Platte oder auf Papier beträgt etwa $p_D = 5{,}0$—5,5. Nach photometrischen Messungen ist in den Lösungen bei $p_H = 1{,}28$ hauptsächlich ein Komplex vorhanden, der Fe und Kojisäure im Molverhältnis 1:1 enthält. In kleinerer Menge ist ein Komplex 1:2 nachzuweisen. Bei Steigerung des p_H-Wertes treten zunehmende Mengen des Komplexes 1:3 auf, der bei p_H 5,97 allein vorhanden ist. Er ist gelborange gefärbt, das Absorptionsmaximum liegt bei etwa 430 mμ. Das Beersche Gesetz ist bei p_H 5,82—6,00 streng erfüllt. Die Reaktion eignet sich unter diesen Bedingungen zur photometrischen Bestimmung des Eisens, wie schon M. L. Moss und M. G. Mellon[3] festgestellt haben. Man versetzt die schwach saure Eisen(III)-lösung mit 20—30 ml 0,2%iger Lösung von Kojisäure, und 10 ml 1 n Natriumacetatlösung, füllt im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt bei 430 mμ. In 1—3 cm-Küvetten können noch 0,38 μg Fe/ml bestimmt werden. Komplexbildende Anionen (F^-, PO_4^{3-}, Tartrat, Citrat usw.) stören. — *Uranylsalze* geben bei p_H 3—7 eine orangerote bis orangegelbe Färbung. Die Reaktion ist wenig empfindlich (p_D 3 bei p_H 6). Bei etwa p_H 6 enthält die orangegelbe Lösung nur einen Komplex von der Zusammensetzung 1 UO_2^{2+}:2 Kojisäure (Absorptionsmaximum etwa 430 mμ). Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 130—740 μg U ml erfüllt. — *Kupfer(II)-salze* geben mit Kojisäure in acetatgepufferter Lösung (p_H 5—6) einen hellgrünen, aus strahlig angeordneten Nadeln bestehenden Niederschlag von der Zusammensetzung $Cu(C_6H_5O_4)_2$. Er ist in verdünnten Säuren und in konz. Ammoniak löslich. Die Reaktion kann zum Cu^{2+}-Nachweis neben Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} und Mn^{2+} dienen. Zn^{2+} und Hg-Salze, sowie Oxydationsmittel stören. Die Empfindlichkeit der Reaktion entspricht p_D 3,3. H. Freytag.

Zur Bestimmung sehr verdünnter Farbstofflösungen (z. B. Methylenblau oder Kongorot) im Konzentrationsbereich von 10^{-7} bis 10^{-5}% empfehlen S. Končar-Djurdjević und S. Joksimović-Tjapkin[4] eine Adsorptionsmethode. Man läßt die für das menschliche Auge farblos erscheinende verdünnte Farbstofflösung bei bestimmter Temperatur mit Silicagel (als Film auf Papierscheiben) in Berührung kommen. Dabei wird der Farbstoff an der Oberfläche im isothermen Adsorptionsgleichgewicht adsorbiert und man erhält gefärbte Flächen, die durch direktes Colorimetrieren im diffus-reflektierten Licht in Verbindung mit einer Eichkurve zur Bestimmung der unbekannten Konzentration dienen. Die Methode wird als halb-

[1] Chem. Listy **48**, 1257—1259 (1954) [Tschechisch]. Päd. Hochsch. Olmütz (ČSR).
[2] Chem. Listy **48**, 828—838 (1954) [Tschechisch]. Naturwiss. Fakultät Brünn.
[3] Ing. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 612 (1941).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 346—355 (1954). Fac. Technol., Belgrad.

quantitativ bezeichnet. Das zur Adsorption verwendete Silicagel stellt man nach den Angaben von R. HARRIS und A. N. WICK[1] her. Zur Erzielung einer guten adsorptionsaktiven Oberfläche behandelt man 0,5 g Silicagel mit 15 ml Aceton und anschließend mit 1 ml 10%iger Cellulosenitratlösung, trocknet und siebt durch Sieb Nr. 100 DIN 1171. Eine Suspension davon wird auf das Papier aufgesprüht.

K. BRODERSEN.

Ein neuer Extraktionsapparat wird von M. SAULNIER[2] empfohlen. Wie Abb. 1 zeigt, besteht er aus einem Intensivkühler, der auch mit Eiswasser gespeist werden kann und einem Zwischenteil der als Extraktionskammer wirkt und die Aufgabe des Rückflußkühlers teilweise übernimmt, wenn der Hahn geöffnet ist. Bei geschlossenem Hahn kann in ihm das Lösungsmittel gesammelt werden. Die Extraktionshülse ist aus Glas mit einem Frittenboden. Die Vorteile sind schnelles, gleichmäßiges und deshalb vollständiges Extrahieren, kleiner Lösungsmittelverbrauch bei Arbeiten bei der Siedetemperatur sowie filtrierter Extrakt. — Die Apparatur kann für die Makro- und Mikroanalyse verwendet werden und hat sich vielseitig bewährt.

H. KURTENACKER.

Mikrochemische Apparate. Der von A. STEYERMARK, H. K. ALBER, V. A. ALUISE, E. W. D. HUFFMAN, E. L. JOLLEY, J. A. KUCK, J. J. MORAN, C. L. OGG und C. O. WILLITS[3] vorgelegte Bericht 1953 über empfohlene mikrochemische Apparate umfaßt die Ausrüstung zur Wägung und zum Trocknen (Schiffchen, Wägefläschchen, Spatel, Taraflaschen, modifizierten Trockenapparat nach ABDERHALDEN usw.). Alle Apparate sind durch detaillierte Maßskizzen veranschaulicht.

H. KURTENACKER.

Zur Schmelzpunktbestimmung von hygroskopischen Substanzen insbesondere niedrig schmelzenden, wurde von A. SEKERA u. J. POKORNÝ[4] die in Abb. 2 (S. 60) wiedergegebene Küvette entwickelt, die zum Trocknen und Einschmelzen der Substanz dient. Es handelt sich um ein Röhrchen von beiläufig 5 mm Durchmesser, das an einem Ende in eine flachgedrückte Capillare von etwa 50 mm Länge, 3 mm Breite und 1 mm Höhe ausgezogen ist. Am breiteren Teil ist eine Ausbuchtung, in die das Trockenmittel gebracht wird. Die betreffende Substanz trocknet man 24 Std im Vakuum über Phosphorpentoxyd vor, füllt sie in die flache Capillare und gibt in die

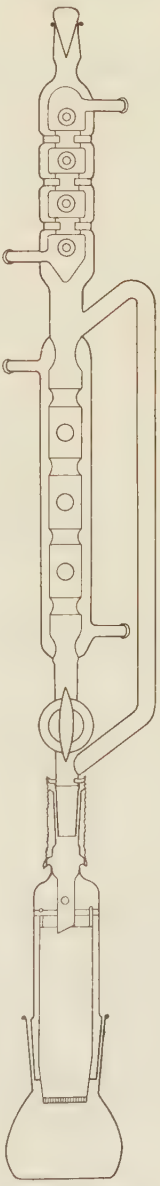


Abb. 1. Extraktionsapparat nach SAULNIER.

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 276 (1946).

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 249—251 (1954). Laborat. Central de la Répression des Fraudes.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1186—1190 (1954). Committee on Microchem. Apparatus, Division on Analyt. Chemistry, Amer. Chem. Soc.

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 366–370. Un. Brünn.

Ausbuchtung mit einem Glaslöffelchen Phosphorpentoxyd. Hierauf wird an der Stelle *A* die Küvette verengt und an das Vakuum angeschlossen. Nach dem Evakuieren schmelzt man bei *A* ab, läßt 24 Std stehen und schmelzt dann auch bei *B* ab.

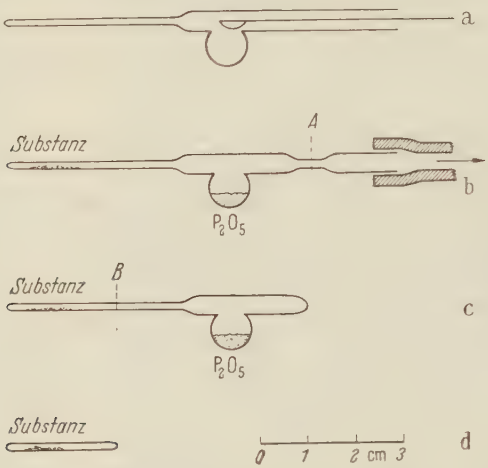


Abb. 2. Trockenküvette zur Schmelzpunktbestimmung nach Sekera und Pokorný. *a* Trockenküvette (mit Löffelchen zur Füllung mit Trockenmittel); *b* gefüllte Küvette beim Evakuieren; *c* Küvette beim Trocknungsprozeß; *d* abgeschmolzenes Capillarröhrchen zur Schmelzpunktbestimmung.

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgt in dem geschlossenen Röhrchen, ohne daß atmosphärische Feuchtigkeit Zutritt hat. Die so erhaltenen Schmelzpunkte liegen im Vergleich zu den nach den üblichen Verfahren erhaltenen höher. H. Freytag.

Die Eignung des Koflerschen Mikroheiztisches für die Schmelzpunktbestimmung nach der Capillarmethode von Rast untersucht O. Rizzolli[1]. Der Vorteil des Heiztisches besteht vor allem darin, daß der Schmelzvorgang mit dem Mikroskop beobachtet werden kann. Da die Temperatur mit einem Hg-Thermometer gemessen wird, welches nur in ganze Grade geteilt ist, muß man bei Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ein Lösungsmittel mit möglichst großer Depression (z. B. Campher) verwenden. Diese Substanzen müssen allerdings wegen ihrer großen Flüchtigkeit zusammen mit der zu untersuchenden Probe in ein Capillarröhrchen eingeschmolzen werden. Eingehende Untersuchungen zeigten, daß die Schwankungen im Schmelzpunkt, oft bis zu 2° C, durch die verschiedene Aufheizgeschwindigkeit gegeben sind. Die Ursache dafür dürfte in erster Linie in der Wärmeleitfähigkeit der Substanz zu suchen sein; es dauert dann verschieden lange, bis die Masse von außen nach innen durchgeheizt ist. Man erhält um so bessere Werte, je langsamer aufgeheizt wird. Es genügt nun aber nicht, sich ein für allemal auf eine bestimmte Aufheizgeschwindigkeit festzulegen, man muß vielmehr aus mehreren Werten auf die Aufheizgeschwindigkeit Null extrapolieren. Dazu muß aber in dem Bereich gearbeitet werden, in dem Linearität herrscht, nämlich bei Aufheizgeschwindigkeiten unter 0,3° C/min. G. Denk.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 401—409. Univ. Innsbruck.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur. *Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. Analyse der Metalle. Zweiter Band, Betriebsanalysen.* 2 Teile mit je 174 Abbildungen. 1. Teil: XI, 716 Seiten, 2. Teil: IV, 706 Seiten, Gr.-8°. Springer-Verlag 1953, Ladenpreis Ganzleinen in 2 Bänden 114,— DM.

Der in 2 Teilen vorliegende Band[1] behandelt in 45 alphabetisch nach den Elementen geordneten Kapiteln die zur Untersuchung der Roh-, Hilfs-, Zwischen- und Fertigstoffe gebräuchlichen Analysenmethoden. Nur solche Verfahren werden beschrieben, die sich in der Praxis der Metallindustrie bewährt haben.

Neben Betriebs- und Schnellmethoden sind auch Verfahren aufgeführt, die Ergebnisse von schiedsanalytischer Genauigkeit liefern. Eine Reihe von nicht veröffentlichten Betriebsverfahren werden in den beiden Teilen einem größeren Kreis zugänglich gemacht.

Der Grad der mit den einzelnen Analysenmethoden zu erreichenden Genauigkeit wird in 3 Stufen ausgedrückt. Stufe 1 bezeichnet Verfahren mit schiedsanalytischer Genauigkeit, Stufe 2 einen für Betriebsanalysen ausreichenden Genauigkeitsgrad und in Stufe 3 sind Verfahren aufgenommen, die Näherungswerte liefern. Die Arbeitsvorschriften werden fast durchwegs so ausführlich gebracht, daß auf die Benutzung der Originalliteratur verzichtet werden kann. Hinweise auf Fehlerquellen steigern den Wert der Vorschriften.

Einzelne, als relativ schnell auszuführende und mit Genauigkeitsgrad 1 beschriebene Methoden (z. B. die Eisen- und Zinnbestimmung in Fein- und Feinstzinksorten, 2. Teil Seite 227—230) wurden nach den gegebenen Vorschriften nachgearbeitet. Die leichte, schnelle Ausführung und zu erreichende Genauigkeit konnten bestätigt werden.

Im Anschluß an die Elemente werden in 8 Kapiteln abgehandelt: Metallische und nichtmetallische Überzüge. Der Sauerstoffgehalt von Metallen. Feuerfeste Baustoffe. Feste Brennstoffe. Untersuchungsverfahren für Heizöle. Industrielle Gase. Wasseruntersuchungen im Kesselbetrieb. Beizereiabwässer. — Die Kapitel Photometrie, Polarographie und Potentiometrie bringen kurze Einführungen in die theoretischen Grundlagen und ergänzen die bei den Arbeitsvorschriften gemachten Angaben. In dem Kapitel spektrochemische Analyse werden auch die einschlägigen Arbeitsvorschriften gesammelt gebracht. Kapitel über Lösungen, genormte Metalle und Legierungen, Analysenkontrollproben und ein Namens- und Sachverzeichnis bilden den Schluß des Werkes.

Die beiden Teile der „Betriebsmethoden" versprechen durch die Zuverlässigkeit und Fülle des Stoffes unentbehrliche Ratgeber jedes analytischen Chemikers zu werden. W. Schneider.

Zur laufend automatisch registrierten Bestimmung von Sauerstoff in Gasen haben T. B. Larchar sen., und M. Czuha jr.[2] die *Polarographie* herangezogen. Wird berücksichtigt, daß das Potential einer Quecksilbertropfelektrode in sauerstofffreier, mit Stickstoff gesättigter 0,1 n Kaliumchloridlösung gegen eine Silber-Silberchloridelektrode gemessen bei −0,50 V liegt und damit etwa dem des Elektrocapillarmaximums entspricht, und dieses Potential dem Sauerstoffgehalt annähernd proportional zu edleren Werten verschoben wird[3], so kann der Sauerstoffgehalt einer mit der zu analysierenden Gasprobe gesättigten 0,1 n Kaliumchloridlösung einfach durch Messen der Potentialdifferenz dieser Kette und Vergleich mit

[1] Besprechung des I. Bandes vgl. diese Z. **130**, 67 (1950).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1351—1354 (1954). Univ. Akron, Ohio (USA).

[3] Laitinen, H. A., T. Higuchi and M. Czuha jr.: J. Amer. chem. Soc. **70**, 561 (1948).

Eichaufnahmen bestimmt werden. Mittels p_H-Verstärker und -Schreiber kann auch laufend registriert werden, wenn die zu sättigende Lösungsmenge hinreichend klein ist und z. B. in der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur jeweils nach 10 min gemessen wird. Ein Gehalt von 0,1% Sauerstoff entspricht einer Potentialänderung der Tropfkathode von etwa 40 mV. Gehalte bis zu 1% werden auf 0,01% absolut erfaßt.

K. Cruse.

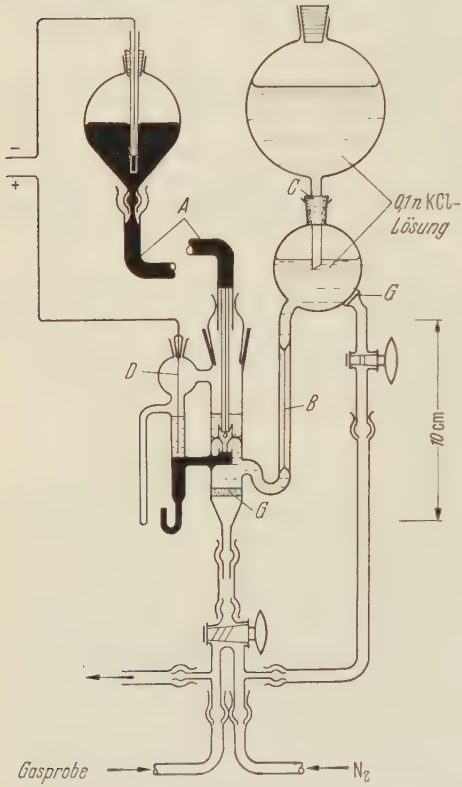


Abb. 1. Meßzelle zur Sauerstoffbestimmung nach Larchar sen. und Czuha jr.: *A* Tropfkathode (t = 4 sec.); *B* Zulauf 0,1 n KCl-Lösung (1 ml/min); *C* Watte; *D* Ag/AgCl-Elektrode; *G* Glasfritten.

Wasser. *Die Bestimmung durch Trocknen bei höherer Temperatur* ist mitunter mit Schwierigkeiten verbunden und zeigt schlechte Übereinstimmung der gefundenen Werte. Das ist durch die Art der physikalischen (und chemischen) Bindung des Wassers an die feuchten Substanzen zu erklären. Auch die Feuchtigkeit der Luft und die Trocknungstemperatur sind von Einfluß. R. Leroy[1] hat auf Grund theoretischer Überlegungen ein rechnerisch-graphisches Verfahren zur Feststellung des Wasserrestes entwickelt, der nach Erreichen des Gleichgewichtes noch in der „trockenen" Substanz verbleibt. Man bestimmt die Gewichtsabnahme der Substanz durch Trocknen bei verschiedenen so niedrigen Temperaturen, daß andere flüchtige Substanzen noch nicht entweichen. Aus diesen Werten kann bei bekannter Feuchtigkeit der Luft die Abhängigkeit von Verdampfungsarbeit („contrainte d'eau") und Wassergehalt graphisch dargestellt werden. Man erhält eine Gerade, aus der das nichtverdampfte Restwasser errechnet und den gefundenen Werten zugeschlagen werden kann. An Beispielen (Trocknung von *Weizen* oder *Traubentrestern*) wird die Verwendbarkeit der Methode gezeigt, deren Einzelheiten im Original eingesehen werden mögen. H. Kurtenacker.

Zur Untersuchung der verschiedenen Zustandsformen des Wassers in festen Substanzen empfiehlt C. Portner[2] eine Bestimmung des Wasserdampfdruckes in einer hierzu entwickelten Apparatur[3]. Verf. beschreibt verschiedene Methoden

[1] Chim. analytique **36**, 294—301 (1954).

[2] Mitt.Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 165—177 (1954). Vevey (Schweiz).

[3] Vgl. G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chemie **114**, 161 (1920); vgl. diese Z. **68**, 241 (1926); G. Calsow, Chemie der Erde **2**, 415 (1926).

zur Verfolgung der Dampfdruckänderung während des Trocknens. Außerdem wird die Möglichkeit zur Erkennung der Zustandsform des Wassers, sei es als Adsorptions-, Kristall-, Hydrogel- oder Capillarwasser auf Grund der Dampfdruckbestimmung diskutiert und die Untersuchung bezüglich Art und Menge des Wassers an einer Probe Seekreide beschrieben. Doris Heiligmann.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Natriumhydrogencarbonat empfehlen L. N. Gard und R. C. Butler[1] die Anwendung der Karl-Fischer-Methode mit Deadstop-Endpunktsbestimmung. Bei Parallelbestimmungen in Proben mit 0,01 bis 0,16% H_2O stimmten die erhaltenen Werte auf ± 0,005% überein. — *Ausführung.* Ein 500 ml-Scheidetrichter wird 4mal mit 15 ml absolutem Methanol ausgespült; dann bringt man 100 g von dem zu prüfenden $NaHCO_3$ in den Trichter und schüttelt 1 min kräftig mit zugefügten 130 ml wasserfreiem Methanol. Der Schütteltrichter und das mit ihm durch Gummischlauch verbundene Methanolvorratsgefäß sind mit Trockenröhren versehen, die den Zutritt von Luftfeuchtigkeit verhindern. Nach dem Schütteln läßt man 5 min stehen und saugt durch eine Sinterglasplatte etwas mehr als 100 ml Extrakt ab. In 50 ml des Extraktes führt man die Karl-Fischer-Titration aus, die die Summe von Feuchtigkeit und gelöstem $NaHCO_3$ ergibt. Um die gelöste Menge zu bestimmen, verdünnt man weitere 50 ml Extrakt mit 125 ml Wasser und titriert mit 0,1 n Salzsäure gegen *Methylpurpur* als Indicator. Ein Blindwert mit dem Methanol wird parallel durchgeführt.

A. Kurtenacker.

Zum Nachweis von Hydratwasser eignet sich nach A. Caldas[2] die schwach gelbe Lösung von Dipikrylamin in Dioxan, die sich mit Wasser unter Bildung eines Dioxansalzes des Dipikrylamins orange färbt. Die gleiche Färbung tritt auch an *geglühter, wasserfreier Tonerde* auf, was wahrscheinlich auf einer Chemisorption des Dipikrylamins beruht. Geglühte Kieselsäure sowie geglühte basische Oxyde oder Carbonate (von Ca, Sr, Mg, Ba, Be) geben die Reaktion nicht. — *Ausführung. Zum Nachweis von Hydratwasser* bringt man einige Milligramme der Substanz auf den Boden eines kurzen, reagensglasähnlichen Gefäßes, verschließt mit einem Glasstöpsel, an dessen unteres, kugelförmiges Ende, welches bis nahe an die Substanz heranreicht, 1 Tropfen einer 1%igen Lösung von Dipikrylamin in Dioxan hängt und erwärmt. Entwickelt sich dabei aus der Substanz Wasserdampf, so färbt sich die Dioxanlösung orange. — Man kann auch einige Milligramme der Substanz auf der Tüpfelplatte mit der Lösung des Reagenses durchfeuchten und beobachtet dann bei Anwesenheit von Wasser eine Orangefärbung der Probe. Vor Luftfeuchtigkeit kann das Reaktionsgemisch durch eine Ölschicht geschützt werden. — *Für den Nachweis von Tonerde* ist nur die 2. Ausführungsform möglich. G. Denk.

Über eine empfindliche Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Wasserstoffperoxyd berichten F. Patti und P. Bonet-Maury[3]. Sie benutzen dazu die Reaktion von Fe^{2+} mit H_2O_2 mit nachfolgender photometrischer Bestimmung des gebildeten Eisen(III)-Ions mit Thiocyanat. — *Arbeitsvorschrift.* Mohrsches Salz wird unter Durchleiten von Stickstoff in sauerstofffreier 3 n Schwefelsäure zu einer 0,01 n Lösung gelöst, die unter Stickstoff mehrere Tage brauchbar bleibt. Zur Analyse mischt man 0,5 ml der Probe mit einem Tropfen der Fe^{2+}-Lösung, schüttelt und gibt 0,25 ml 10 m KSCN-Lösung hinzu. Die rote Farbe erscheint sofort; sie gehorcht im Konzentrationsbereich von 0,02—60 μg H_2O_2/ml dem Beerschen Gesetz. Die

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1367—1368 (1954). Columbia-Southern Chemical Corp., Barberton, Ohio (USA).

[2] Chemist-Analyst **43**, 100—101 (1954). Univ. Rio de Janeiro (Brasilien).

[3] C. R. Acad. Sci. (Paris) **239**, 976—978 (1954).

Extinktion wird bei 508,6 mμ (Filter Wratten 61) gemessen. - Die Methode ist 20mal empfindlicher als die H_2O_2-Bestimmung mit Titanschwefelsäure; sie ist aber nicht so spezifisch und empfindlicher gegen Störungen aller Art. H. Specker.

Die Bestimmung der Peroxydischwefelsäure neben Wasserstoffperoxyd ist nach E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler[1] auf jodometrischem Wege nach dem „*Chlorverfahren*" möglich. Man versetzt die verdünnte Lösung mit Chlorwasser, dabei wird nur das H_2O_2 vom Hypochlorit-Ion unter Sauerstoffbildung zersetzt, während Peroxydisulfat unangegriffen bleibt. Man gibt dann Cyanid-Ionen zu, die den Chlorüberschuß als Chlorcyan binden und kann nach 2 min, wenn das ClCN sein Oxydationsvermögen gegenüber Jodid-Ionen verloren hat[2], die Peroxydischwefelsäure jodometrisch bestimmen. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}1\%$. — *Ausführung.* In einem 100 ml-Jodzahlkolben schüttelt man die auf 20–25 ml verdünnte, 5—10 mg $H_2S_2O_8$ und 0,7–1,4 mg H_2O_2 enthaltende Untersuchungslösung mit 3 ml frisch gesättigtem, bromfreiem Chlorwasser. Die Lösung soll vor der Chlorwasserzugabe den p_H-Wert 1 überschreiten. 30 sec nach dem Chlorwasserzusatz versetzt man das Gemisch mit 1 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung und schüttelt 3 min weiter. Jetzt wird mit 1 ml 10%iger Schwefelsäure angesäuert und 20 min lang ein mit 5%iger $KHCO_3$- und 0,1 n $KMnO_4$-Lösung gewaschener CO_2-Strom durch die Lösung geleitet, um Luftsauerstoff und Chlorcyan zu entfernen. Man gibt 0,5 g Kaliumjodid und 4 g Ammoniumsulfat zu, verschließt den Kolben locker, erhitzt 5 min im Wasserbad auf 50° C, kühlt ab und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indicator. Dabei gibt man die Stärkelösung erst gegen Ende der Titration nach Verdünnen mit 50 ml Wasser zu. — Zur *gemeinsamen Bestimmung von* H_2O_2 *und* $H_2S_2O_8$ werden 20 bis 25 ml der verdünnten Untersuchungslösung mit 0,75 ml 10%iger Schwefelsäure, 0,5 g KJ und 4 g $(NH_4)_2SO_4$ sowie 1 Tropfen 5%iger Ammoniummolybdatlösung als Katalysator versetzt, 5 min auf 50° C erhitzt und nach dem Abkühlen und Verdünnen auf 80 ml wie oben titriert.

Die gleiche Bestimmung der Peroxydischwefelsäure neben Wasserstoffperoxyd ist nach E. Schulek, J. Trompler und E. Pungor[3] auch bei *Verwendung von Bromwasser* („*Bromverfahren*") zur Entfernung des Wasserstoffperoxyds möglich, wenn man den Bromwasserüberschuß mit Hydrazin- und Phenollösung beseitigt; die Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}1\%$ und besser. — *Ausführung.* Man versetzt die zu untersuchende Lösung von der oben angegebenen Zusammensetzung mit 3 ml etwa 0,02 n Bromwasser, entfernt die Hauptmenge des Bromwasserüberschusses durch tropfenweise Zugabe von 1%iger Hydrazinsulfatlösung bis zur Entfärbung, gibt 2 Tropfen 0,02%ige Methylorangelösung als Indicator zu, „titriert" mit etwa 0,01 n Bromwasser bis zum Verschwinden der Rotfärbung des Indicators, fügt nun 2 Tropfen 5%ige Phenollösung zu, schüttelt mehrmals durch und gibt nach 5 min 0,5 g KJ, 4 g $(NH_4)_2SO_4$ und 0,75 ml 10%ige Schwefelsäure zu und verfährt wie oben beschrieben weiter.

Die gleiche Bestimmung kann durchgeführt werden, wenn man nach einer weiteren Mitteilung von E. Pungor, E. Schulek und J. Trompler[4] das Wasserstoffperoxyd neben der Peroxydischwefelsäure durch Kaliumrhodanid in Gegenwart von Molybdän reduziert („*Rhodanidverfahren*"). — *Ausführung.* Man versetzt die auf 20 ml

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **4**, 393—404 (1954). Univ. Budapest.

[2] Vgl. E. Schulek und E. Pungor, Anal. chim. Acta **5**, 137 (1951); vgl. diese Z. **134**, 162 (1951/52); **135**, 440 (1952).

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 405—410 (1954).

[4] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 411—416 (1954).

verdünnte Untersuchungslösung im Jodzahlkolben mit 0,2 ml 10%iger Schwefelsäure, 4 ml 0,1 m Kaliumrhodanidlösung und 1 Tropfen einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung, schüttelt, macht nach 3 min mit 1 ml 4%iger Natronlauge einige Sekunden alkalisch, säuert wieder mit 1 ml 10%iger Schwefelsäure an und verfährt nun zur jodometrischen Bestimmung wie oben beschrieben weiter. Hierbei sollen möglichst 0,01 m Maßlösungen verwendet werden, weil beim Arbeiten mit 0,1 m Lösungen konzentrationsabhängige Nebenreaktionen auftreten, die verschiedene Geschwindigkeiten besitzen.

Das „*Rhodanidverfahren*" ist nach E. Pungor, E. Schulek und J. Trompler[1] auch zur Bestimmung von *Peroxymonoschwefelsäure* („Carosche Säure") *und Wasserstoffperoxyd nebeneinander* verwendbar. Bei Zusatz von Molybdän ist nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit der H_2O_2 SCN -Reaktion klein gegenüber der Reaktion zwischen H_2SO_5 und Rhodanid-Ionen. Allerdings dürfen nur 0,01 n Lösungen zur Titration verwendet werden. — *Ausführung.* Die höchstens 0,1 n an Säure, eventuell also verdünnte Untersuchungslösung, in der H_2O_2 und H_2SO_5 bestimmt werden sollen, säuert man mit 2 ml 10%iger Schwefelsäure an, versetzt mit 0,5 ml 0,1 n Kaliumrhodanidlösung und nach 15 sec mit 0,2 g Kaliumjodid, schüttelt, gibt 1 Tropfen Molybdatlösung (s. o.) zu und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung. Stärkelösung wird erst gegen Ende der Titration und nach Verdünnen mit Wasser auf 50 ml zugegeben. Die Titration ergibt den H_2O_2-Gehalt. Ein zweiter aliquoter Teil der Lösung wird nach Zugabe von 2 ml 10%iger Schwefelsäure mit 0,5 g KJ und 1 Tropfen Molybdatlösung versetzt und dann mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert. Diese Titration ergibt die Summe von H_2SO_5 und H_2O_2.

In einer weiteren Mitteilung beschreiben E. Pungor, E. Schulek und J. Trompler[2] die *jodometrische Bestimmung der Peroxymono-, der Peroxydischwefelsäure und des Wasserstoffperoxyds nebeneinander* nach dem „*Rhodanidverfahren*". Man bestimmt zunächst im ersten aliquoten Teil der Lösung die Summe von H_2O_2, H_2SO_5 und $H_2S_2O_8$, entfernt nach dem eben beschriebenen Verfahren in einem zweiten aliquoten Teil H_2SO_5 mit Rhodanid-Ionen, titriert die Summe von H_2O_2 und $H_2S_2O_8$, zerstört in einem dritten aliquoten Teil der Lösung H_2O_2 und H_2SO_5 mit KSCN in Gegenwart von Molybdänsalz als Katalysator und titriert nun $H_2S_2O_8$ allein. — *Ausführung.* 1. Man versetzt im 100 ml-Jodzahlkolben die etwa 0,1 n saure, auf 25 ml verdünnte Lösung mit 1 ml 10%iger Schwefelsäure, 0,5 g Kaliumjodid, 4 g Ammoniumsulfat und 1 Tropfen 5%iger Ammoniummolybdatlösung, erhitzt 5 min auf 50° C, kühlt ab und titriert mit Stärke als Indicator mit 0,01 n Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod. — 2. Zu einem gleichgroßen aliquoten Teil der Lösung fügt man 0,2 ml 10%ige Schwefelsäure und 0,5 ml 0,1 m Kaliumrhodanidlösung, schüttelt, gibt nach 15 sec 0,5 g Kaliumjodid zu, schüttelt wiederum gut durch, fügt nun 1 Tropfen 5%ige Ammoniummolybdatlösung und 4 g Ammoniumsulfat zu und verfährt wie oben weiter. — 3. Zu dem dritten aliquoten Teil gibt man 1 Tropfen Ammoniummolybdatlösung, 4 ml 0,1 m Kaliumrhodanidlösung und nach 3 min 1,5 ml 4%ige Natronlauge. Die alkalische Lösung wird einige Sekunden später wieder mit etwa 1 ml 10%iger Schwefelsäure angesäuert, 0,5 g KJ und 4 g $(NH_4)_2SO_4$ werden zugefügt und wie oben weiter verfahren. — Bei allen angeführten Methoden ist sehr genau auf die Reihenfolge und die Zeitpunkte der Reagenszugaben zu achten, da es sich um analytisch geschickt ausgenutzte Zeitreaktionen handelt!

In Untersuchungen an den Systemen H_2O_2—H_2SO_4 und $H_2S_2O_8$—H_2SO_4 mittels der beschriebenen Analysenverfahren kommen E. Schulek, E. Pungor und

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. 4, 417—422 (1954).
[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. 4, 423—428 (1954).

J. Trompler[1] zu dem Ergebnis, daß in dem ersten System bei einem Schwefelsäuregehalt der Zusammensetzung des Monohydrates ($H_2SO_4 \cdot H_2O$) das Maximum der Bildung der Caroschen Säure H_2SO_5 vorliegt. Allerdings haben auch noch Temperatur und Zeit Einfluß auf die H_2SO_5-Menge. Im System $H_2S_2O_8$—H_2SO_4 bildet sich auch H_2SO_5, diese ist aber hier instabiler besonders gegenüber Temperatureinflüssen als im ersten System.

Zur Bestimmung von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Caroscher *Säure, H_2SO_5,* geben E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler[2] noch ein *„Bromidverfahren"* an. In 1 n saurer Lösung oxydiert H_2SO_5 nämlich Bromid-Ionen, während das freigesetzte Brom mit vorhandenem H_2O_2 nur sehr langsam reagiert. Zur Bindung des Broms setzt man vorher noch Phenol zu. Nunmehr wird das H_2O_2 jodometrisch bestimmt. An gleichen Lösungen ausgeführte Analysen liefern aber nach dem *„Bromidverfahren"* bedeutend größere H_2O_2-Werte als nach dem *Rhodanidverfahren*. Die Autoren schließen daraus, daß in Mischungen aus H_2SO_5 und H_2O_2 eine *„solvatisierte Peroxymonoschwefelsäure" $2\,H_2SO_5 \cdot H_2O_2$* vorliegt, die vom schnell reagierenden Rhodanid angegriffen wird, nicht aber soll das Bromid in der Lage sein, das Solvat-H_2O_2 anzugreifen, weil es langsamer reagiert. Mit strukturchemischen Überlegungen versuchen die Autoren ihre Annahmen zu erhärten. — *Ausführung des Bromidverfahrens.* Im Jodzahlkolben versetzt man die verdünnte Lösung (25 ml) mit 1 ml 10%iger Schwefelsäure, 3 Tropfen 5%iger Phenollösung und 1 g Kaliumbromid. Nach 5 min gibt man 0,5 ml 0,1 n KSCN-Lösung zu, schüttelt, fügt 0,5 g KJ zu, schüttelt wiederum gut durch, fügt 1 Tropfen 5%ige Ammoniummolybdatlösung und 4 g Ammoniumsulfat zu, erhitzt 5 min auf 50° C, kühlt ab und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung. K. Brodersen.

Alkalimetalle. *Lithium.* Nach C. F. Forster[3] können µg-Mengen Lithium *als Lithium-Kalium-Hexacyanoferrat(III)-Hexamethylentetraminkomplex aus einer Wasser-Acetonlösung* quantitativ abgeschieden und nach Filtration gewogen oder nach Wiederauflösen in Wasser colorimetrisch bestimmt werden. Der Komplex hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $2\,Li_3Fe(CN)_6 \cdot K_3Fe(CN)_6 \cdot 5[(CH_2)_6N_4 \cdot 6\,H_2O]$. 5 mg Natrium, 30 mg Kalium, 5 mg Ammonium, 50 mg Rubidium und 30 mg Caesium in 1 ml Lösung stören nicht. Ca und Mg werden als Oxinate entfernt, Schwermetalle nach üblichen Methoden. — *Ausführung. Makrobestimmung.* Liegen mehr als 50 mg anderer Alkalisalze vor, dann dampft man die Chloride zur Trockne ein, raucht die Ammoniumsalze ab, pulverisiert und extrahiert das Lithiumchlorid in einem Soxhlet, der bei 105° C getrocknet wurde, durch 6 Std langes Erhitzen mit 40 ml trockenem n-Propanol. Nach Filtration und Abdestillieren des Propanols spült man mit dest. Wasser in ein gewogenes Becherglas, dampft zur Trockne ein und wägt. Man löst dann bei 20° C in einem Gemisch aus 100 ml 30%iger Urotropinlösung, 105 ml Wasser und 200 ml Aceton, indem man für je 5 mg Salzrückstand 1 ml Lösungsmittel anwendet. 1 ml der erhaltenen Lösung pipettiert man in ein 5 ml-Becherglas, gibt 2 ml 15%iger Hexacyanoferrat(III)-fällungslösung (s. u.) zu, mischt vorsichtig, filtriert nach 15 min bei 20° C durch einen Mikroglasfiltertiegel G3, wäscht das Becherglas mit 0,5 ml des Lösungsgemisches und anschließend etwa 5mal mit je 0,5 ml eines Gemisches aus 100 ml 30%iger Urotropinlösung und 110 ml Aceton bei 20° C, bis sich aller Niederschlag auf dem Filter befindet. Bei gravimetrischer Bestimmung wäscht man noch 5 mal mit 1 ml-Portionen 6% Wasser enthaltendem Aceton, schließlich mit reinem Aceton, trocknet bei 50° C und wägt.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 429—444 (1954).
[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 445—456 (1954).
[3] Analyst (London) **79**, 629—635 (1954). Post Office Engng. Dept., Islington.

Das Gewicht des Niederschlages dividiert durch 48,905 ergibt das Gewicht des Lithiums. — Bei *absorptiometrischer Lithiumbestimmung* löst man den Niederschlag in Wasser (für 1,5 mg Li 100 ml) und mißt in 1 cm-Zellen die Absorption mit einem Ilford Nr. 601-Violettfilter gegen Wasser als Vergleichslösung. — *Zur Bestimmung kleinerer Lithiummengen als 50 µg* verfährt man wie folgt. Die von anderen Metallen befreite Lithiumlösung wird in einem 5 ml-Becherglas zur Trockne eingedampft. Es sollen nicht mehr als 2 mg Rückstand bleiben. Man löst in 0,2 ml Lösungsgemisch bei 20° C, gibt 0,5 ml Fällungsreagens zu und hält 1 Std bei 20° C. Mit einem Filterstäbchen saugt man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht das Glas mit 0,5 ml Lösungsgemisch und 3 mal mit je 0,5 ml Waschgemisch (s. o.), erneuert das Filtratauffanggefäß, löst die Fällung in ein paar Tropfen Wasser, bringt diese Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, gibt 40 ml Äthanol und 8 ml einer Malachitgrün-Leukobaselösung (s. u.) zu, füllt zur Marke auf und mißt nach 15 min in 2 cm-Zellen mit Ilford Nr. 607-Orangefilter die Absorption gegen Wasser. — *Hexacyanoferrat(III)-fällungslösung.* Man mischt 50 ml 30%ige Urotropinlösung, 50 ml Wasser und 100 ml 15%iger Hexacyanoferrat(III)-lösung, erwärmt auf 35° C und fügt unter Rühren langsam 150 ml Aceton zu. In verschlossener Flasche wird bei 20° C aufbewahrt. — *Malachitgrün-Leukobaselösung.* 0,4 g Malachitgrün werden mit Zink und Salzsäure erwärmt, bis die Lösung farblos ist. Man verdünnt auf 500 ml und dekantiert in eine Flasche.

Kalium. R. F. Muraca, H. E. Collier, J. B. Bonsack und E. S. Jacobs[1] schlagen vor, *Natriumtetraphenyloborat (Kalignost) zum Kaliumnachweis im qualitativen Analysengang* zu verwenden. Die Abtrennung der Ammoniumsalze ist vor dem Kaliumnachweis mit besonderer Sorgfalt vorzunehmen, weil auch das Ammonium-Ion mit Kalignost eine Fällung bildet. Einfaches Abrauchen oder Kochen mit Salpetersäure und Natronlauge genügen nicht. Man entfernt zunächst den Hauptteil der Ammoniumsalze durch Abrauchen mit Salpetersäure, wiederholt die Operation, kocht anschließend mit Natronlauge und muß nun noch mit Hypobromid die letzten Spuren der Ammoniumsalze oxydieren. 0,3 mg Kalium sind so neben 20 mg Lithium, Natrium oder Magnesium in 1 ml nachweisbar. — *Ausführung.* Man gibt zu 2 ml der gegebenenfalls eingedampften Untersuchungslösung, die nur noch die Alkalien, Magnesium und Ammoniumsalze enthält, 0,3 ml konz. Salpetersäure in einer Porzellankasserole, dampft ein, fügt nach dem Abkühlen 0,25 ml Wasser und 0,25 ml 6 n Natronlauge zu, erhitzt, kühlt ab, fügt in einem 10 ml-Becherglas 2 ml gesättigtes Bromwasser zu, kocht auf, kühlt ab, versetzt tropfenweise mit Salpetersäure, kocht das Brom weg und dampft dabei die Lösung bis auf höchstens 1 ml ein. Nach dem Verdünnen auf 2 ml versetzt man mit 1 Tropfen einer 2%igen Kalignostlösung (s. u.); bei Anwesenheit von Kalium entsteht sofort eine weiße Fällung von $K[B(C_6H_5)_4]$. Die Fällung wird noch spektroskopisch auf Kalium untersucht. Wenn nicht alles Brom verkocht wurde, bildet sich eine weiße Fällung eines Bromderivates von Kalignost. — *Herstellung der Kalignostlösung.* Man löst 4 g $Na[B(C_6H_5)_4]$ und 1 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in 100 ml Wasser, gibt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu, versetzt mit 6 n Natronlauge bis zur Rotfärbung, läßt mehrere Stunden lang stehen, filtriert und verdünnt auf 200 ml. K. Brodersen.

W. Rüdorff und H. Zannier[2] verbessern ihre früher beschriebene *argentometrische Kaliumbestimmung mit Kalignost*[3], indem sie das ausgefällte Kaliumtetraphenyloborat abfiltrieren, in Aceton lösen und mit Silbernitrat titrieren. Die

[1] Chemist-Analyst **43**, 102—103 (1954). Univ. Bethlehem, Pa. (USA).

[2] Angew. Chem. **66**, 638—639 (1954). Univ. Tübingen.

[3] Rüdorff, W., u. H. Zannier: diese Z. **137**, 1 (1952); **140**, 1 (1953).

Bestimmung ist auch möglich bei Gegenwart von Halogen-Ionen; gestört wird sie durch NH_4-, Rb- und Cs-Salze und organische stickstoffhaltige Basen. — *Für die Bestimmung N-haltiger Basen (Pyridin, Atropin, Pyramidon, Antipyrin, Benzidin, Urotropin)* wird eine etwas abweichende Arbeitsweise empfohlen. — *Ausführung.* Man fällt die neutrale oder schwach saure (< 0,1 n) Lösung mit beiläufig 2%iger Kalignostlösung, gibt gegebenenfalls einige Milliliter einer etwa 0,2 n $Al(NO_3)_3$-Lösung zu, filtriert nach dem Zusammenballen des Niederschlages durch ein Papierfilter, wäscht erst mit Wasser, welches mit $K[B(C_6H_5)_4]$ gesättigt ist, und dann mit reinem Wasser. Der Rückstand wird in 20—30 ml Aceton gelöst, der Lösung gibt man einen Überschuß von 0,05 n Silbernitratlösung und nach dem Verdünnen auf 100 ml einige Milliliter Äther und Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung zu. Durch kräftiges Schütteln geht der Niederschlag $Ag[B(C_6H_5)_4]$ in die Ätherschicht; in der klaren wäßrigen Phase kann das nicht verbrauchte Ag^+ mit 0,05 n Ammoniumrhodanidlösung titriert werden. — *Zur Bestimmung organischer Basen* gibt man zur essigsauren Lösung der Probe 2—3 ml 0,2 n Aluminiumnitratlösung, versetzt mit einem Überschuß von 0,05 n Kalignostlösung, verdünnt im Meßkolben auf 50 ml und filtriert durch ein Papierfilter. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird mit 0,05 n Silbernitratlösung und Ammoniumrhodanidlösung das unverbrauchte Kalignost bestimmt. G. Denk.

A. F. Jevinš und E. Ju. Gudriniece[1] liefern einen Beitrag *zur Bestimmung des Kaliums mit Natriumtetraphenyloborat*, indem sie eine vereinfachte *Synthese des Natriumtetraphenyloborats* aus Phenylmagnesiumbromid und Borfluorid angeben, eine Arbeitsvorschrift für die gravimetrische und ein neues Verfahren für die volumetrische Kaliumbestimmung mitteilen. — *Gravimetrische Bestimmung.* Die Prüflösung (2—50 mg K in 10—100 ml) wird mit Essigsäure bis zu 0,5—1% Gehalt angesäuert, auf 40° C erwärmt und tropfenweise mit 1,25—1,5fachem Überschuß an 3,4%iger Reagenslösung gefällt. Nach 1—1½ Std filtriert man (Glasfilter Nr. 4), wäscht mit 10—30 ml Waschflüssigkeit (1% Essigsäure + 4 ml Reagenslösung/100 ml), dann mit 1—3 ml Wasser, trocknet bei 110—120° C (½—1 Std) und wägt (Faktor 0,1091). 10fache Mengen Mg, Ca, Ba stören nicht. — *Volumetrische Bestimmung.* Die Prüflösung (5—10 ml mit 20 mg K als Sulfat, Nitrat oder Chlorid) wird mit 2 ml 0,05 n Salzsäure und 15 ml 0,05 n Natriumtetraphenyloboratlösung versetzt, nach 10 min abgesaugt, 3mal mit je 5 ml Wasser gewaschen; zum Filtrat werden 20 ml 0,03 n NH_4Cl-Lösung zugegeben, nach weiteren 10 min wiederum abgesaugt und mit 3 × 5 ml Wasser gewaschen. Dieses zweite Filtrat wird neutralisiert (Methylrot) und nach Zusatz von 5 ml Formalin wird der Überschuß an Tetraphenyloborat mit 0,05 n NaOH-Lösung auf Rot (Phenolphthalein) zurücktitriert. Die Berechnung erfolgt aus der Kenntnis des Titers der NH_4Cl-Lösung. Es empfiehlt sich nicht, die beiden Niederschläge $K[B(C_6H_5)_4]$ und $NH_4[B(C_6H_5)_4]$ in einem Arbeitsgang zusammen zu filtrieren (Austauschreaktion, schwankende Ergebnisse). — Das vorgeschlagene Verfahren hat vor dem von W. Rüdorff und H. Zannier[2] empfohlenen den Vorzug, daß kein $AgNO_3$ verwendet wird. A. von Wilpert.

C. Rud[3] stellte Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die *flammenphotometrische Kalium-Natriumbestimmung mit dem Beckman DU-Spektrophotometer* an. Durch zahlreiche Messungen an Serum- sowie an Salzlösungen wurde festgestellt, daß Unterschiede in der Viscosität oder dem spezifischen Ge-

[1] Ž. anal. chim. **9**, 270—274 (1954) [Russisch]. Lettische Univ., Riga.

[2] Diese Z. **137**, 1 (1952/53).

[3] Scand. J. clin. Lab. Invest. **6**, 149—154 (1954). Frederiksborg County Hosp., Hillerød (Dänemark).

wicht der Lösungen keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit unter den angewendeten Bedingungen haben. Ferner ergaben Versuche, daß die Na- oder K-Bestimmung durch folgende Stoffe praktisch nicht gestört wird: HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH, Milchsäure, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, LiCl, NH_4Cl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, Harnstoff, Aceton, Alkohol, Glucose. Dagegen können sich, wie bekannt, Natrium und Kalium gegenseitig erheblich beeinflussen. Die K-Emission (767 mμ) nimmt mit steigendem Na-Gehalt der untersuchten Lösung zu (bis 120% K bei 430 mval Na l): in reinen KCl-Lösungen werden nur 67% des K-Gehaltes bei Messung gegen die übliche Na-K-Standardlösung gefunden. Wenn der Na-Gehalt der Probe bekannt ist, kann der Fehler in der K-Bestimmung direkt aus der Eichkurve abgelesen und korrigiert werden. Die Natur der Anionen spielt dabei keine Rolle. Die Na-Emission (589,3 mμ) wird durch anwesendes Kalium nicht meßbar beeinflußt, wenn das Verhältnis K Na zwischen 1:50 und 1:30 liegt, was z. B. für das Blutserum zutrifft. Bei höheren K-Werten steigt die Na-Emission langsam an. Bei K:Na = 50:1 ist sie um 15% höher als in reinen Na-Lösungen. — Die Ergebnisse werden mit Befunden anderer Autoren verglichen und diskutiert. Eine Betrachtung über zulässige Fehlergrenzen für klinische Zwecke schließt sich an. H. Specker.

Nach T. Barnabas, M. G. Badve und J. Barnabas[1] können *die Alkalimetalle*, einschließlich des Ammoniums, *durch Papierchromatographie* getrennt und nachgewiesen werden. Als Lösungsmittel dienen Mischungen aus Alkoholen und Ketonen oder aus 2 Alkoholen, z. B. Methyläthylketon und Methanol (2:3), Aceton und Methanol (2:3), Äthanol und Methanol (1:1), Butanol und Methanol (3:7) und Pentanol und Methanol (3:7). Durch Besprühen mit einer frisch dargestellten, filtrierten Mischung (0,2%ige 2,6-Dichlorphenolindophenollösung, die 3 g Silbernitrat in 100 ml Äthanol enthält) werden die Flecken sichtbar gemacht. Die R_f-Werte für diese Lösungsmittel für Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Lithiumchlorid zeigen, daß diese 4 Ionen voneinander getrennt werden können; für die Trennung von Natrium und Ammonium eignen sich am besten die Gemische zweier Alkohole. G. Denk.

Kupfer. *In einer Untersuchung über den Kupfer-Benzidin-Rhodanidkomplex* stellen F. Burriel-Martí und C. Barcia-Goyanes[2] durch thermischen Abbau auf der Thermowaage fest, daß die von C. Duval[3] an der Existenz der Komplexverbindung geäußerten Zweifel nicht stichhaltig sind. Tatsächlich bildet sich die Verbindung $(SCN)_2(CuBz.)$, wenn so gearbeitet wird, daß eine Cu-Menge von 0,01 g Cu nicht überschritten wird, zuerst die Zugabe der alkoholischen Benzidinlösung unter Rühren langsam erfolgt und dann die Ammoniumrhodanidlösung zugegeben wird. Beim thermischen Abbau ist die Verbindung bis 180° C beständig, dann erfolgt Zersetzung, und bei 570—800° C wird CuO erhalten. — Erfolgt die Zugabe der Rhodanidlösung vor der der Benzidinlösung, so bildet sich Kupfer(I)-rhodanid, das bei Zugabe von Benzidin in eine nicht definierte Komplexverbindung, wahrscheinlich eine Adsorptionsverbindung von Benzidin an Kupfer(I)-rhodanid, übergeht.

J. Bernal-Nievas und L. Serrano-Berges[4] stellten vergleichende Versuche über die Anwendung von *Oxin und Methyloxin* (2-Methyl-8-oxychinolin, 8-Oxy-

[1] Naturwissenschaften **41**, 478—479 (1954). Ahmednagar College, Ahmednagar, Deccan (Indien).

[2] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **50**, 285—288 (1954). Facultad de Ciencias y del C.S.I.C. Madrid.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 74 (1952).

[4] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, 459—464 (1954). Univ. Zaragoza.

chinaldin) *zur colorimetrischen Kupferbestimmung* im Chloroformauszug an. Die Versuche ergaben, daß bei Anwendung von Methyloxin statt Oxin das Beersche Gesetz besser erfüllt wird, die Resultate sind genauer, das Verfahren ist empfindlicher. Störungen durch Magnesium oder Aluminium treten nicht auf, während bei Anwendung von Oxin eine Maskierung mit Tartrat notwendig ist, bevor der Cu-Komplex extrahiert werden kann. Irmgard Schweitzer.

Als Indicator bei der komplexometrischen Kupferbestimmung ist nach V. Suk, M. Malát und A. Jeníčková[1] *Brenzcatechinviolett*[2] besonders geeignet. – In gepufferten Lösungen (schwach sauer oder alkalisch) kann man Kupfer allein und auch neben Silber, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium bestimmen. Aluminium maskiert man mit Fluorid. Alkali- und Ammonium-Ionen stören nicht. — *Durchführung.* 1. a) *In gepufferter, schwach saurer Lösung* (p_H 5,5 –6,4). Man versetzt die Probelösung (bis zu 20 mg Cu/100 ml) mit etwa 0,5 g NH_4NO_3, 4—5 Tr. 0,1%iger wäßriger Indicatorlösung und 0,5 n Ammoniak bis zur ersten Blaufärbung. Nach Zugabe von 1—2 g Ammoniumacetat titriert man mit 0,1 m oder 0,02 m Komplexonlösung von Blau auf Gelb. — 1. b) *In gepufferter, schwach alkalischer Lösung.* Man versetzt die obige Probelösung mit 10 ml n Ammoniak-, n-Ammoniumchloridpufferlösung, 4—5 Tr. Indicatorlösung und titriert von Blau auf Violett. — Die Fehler sind in beiden Fällen gering. 1 ml 0,1 m Maßlösung entspricht 6,357 mg Cu. — 2. *Neben Mg, Ca, Sr, Ba und Ag* titriert man das Kupfer nach 1. a); *Aluminium* maskiert man bei dem gleichen Verfahren mit 1 – 2 g NaF. Das Verfahren eignet sich zur *Kupferbestimmung in Legierungen, Lebensmitteln und biologischem Material.* H. Kurtenacker.

Die polarographische Bestimmung von Kupfer und Eisen(III) läßt sich nach J. Doležal und P. Hofmann[3] mit gutem Erfolg in einer Lösung ausführen, die 0,5 m *Äthylendiamintartrat* und 0,1 m $K_4P_2O_7$ enthält und die den p_H-Wert 6 besitzt[4]. Die Stufen von Kupfer ($\pi^1/_2$ = —0,25 V) und Eisen(III) ($\pi^1/_2$ = —0,43 V) sind gut voneinander getrennt, wenn die Mengenverhältnisse Cu : Fe in den Grenzen 15:1 bis 1:20 liegen. Mn, Ni, Co, Zn, As, Sb, Cd, Ti, Mo, U, Ce, Se, Te, W, Cr und V stören die Bestimmungen nicht. Bi und größere Mengen Pb machen die Fe-Bestimmung unmöglich, beeinträchtigen aber die Cu-Bestimmung nicht.
H. Kurtenacker.

Ein ascorbinimetrisches Silberbestimmungsverfahren beschreiben L. Erdey und L. Buzás[5]. Man titriert mit eingestellter Ascorbinsäurelösung in Gegenwart des *Redoxindicators Variaminblau*[6] (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin) und puffert die Lösung mit Acetat. Die Genauigkeit beträgt ± 0,01%; sie übersteigt besonders bei Verwendung einer 0,01 n Maßlösung die der bekannten Methoden nach Mohr, Volhard und Fajans. In den in Klammern angegebenen Molverhältnissen stören

[1] Chem. Listy **48**, 1511—1514 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Malát, M., V. Suk u. O. Ryba: Chem. Listy **48**, 203 (1954). — Suk, V., M. Malát u. O. Ryba: Chem. Listy **48**, 533 (1954). — Malát, M., V. Suk u. A. Jeníčková: Chem. Listy **48**, 663 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955); **145**, 201, 215 1955).

[3] Chem. Listy **48**, 1325—1328 (1954) [Tschechisch], Coll. czechoslov. chem. Commun. **20**, 147-150 (1955) [Russisch]. Univ. Prag.

[4] Vgl. J. Doležal u. Mitarb., Chem. Listy **47**, 1467 (1953); **48**, 28, 1329 (1954); vgl. diese Z. **143**, 312 (1954); **145**, 44 (1955).

[5] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 195—209 (1954). Techn. Univ. Budapest.

[6] Vgl. L. Erdey und A. Bodor, diese Z. **137**, 410 (1952/53); siehe auch H. Flaschka: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 361; vgl. diese Z. **144**, 397 (1955).

nicht: Na^+ und NH_4^+ (1:50), K^+ und Mn^{2+} (1:20), Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+} und Ni^{2+} (1:10), SO_4^{2-} (1:50), NO_3^- (1:20), Formiat (1:10), Tartrat, Oxalat und Acetat (1:1). Auch freie Salpetersäure stört im Molverhältnis 1:20 nicht, wenn man 20%ige Natriumacetatlösung vor Erreichen des Äquivalenzpunktes zusetzt. Hg_2^{2+} und Hg^{2+} müssen aus schwach ammoniakalischer Lösung als Amidnitrate gefällt und entfernt werden. Bi^{3+} stört durch Hydrolyse, Cr^{3+} durch Niederschlagsbildung mit dem Indicator, Fe^{3+} wird durch Zusatz von 1—2 g Natriumfluorid maskiert und stört dann nicht. Von Cu^{2+} trennt man das zu bestimmende Silber als Chlorid ab, reduziert zum Metall und löst in Salpetersäure. *Ausführung.* Die 25—250 mg Silber enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben auf 100 ml verdünnt, auf 60° C erwärmt, mit 0,1 bis 0,5 ml 1%iger Variaminblaulösung versetzt und mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Nun gibt man 20%ige Natriumacetatlösung zu, bis die Blaufärbung wiederkehrt und titriert weiter bis zum erneuten Verschwinden der Blaufärbung. 2,5 bis 25 mg Silber titriert man mit 0,01 n Maßlösung, während kleinere Silbermengen mit einer 0,001 n Maßlösung titriert werden können, wenn man den Titer der Maßlösung sofort nach Beendigung der Bestimmung kontrolliert. K. Brodersen.

Magnesium. F. Achenza[1] hat die *polarographische Reduktion des Magnesiums* in $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-1}$ m Lösung in 0,1 m Tetramethylammoniumchloridlösung als Grundlösung näher untersucht und schreibt die eigentümliche Form des Polarogramms mit einem Maximum bei —2,32 V und einem zweiten aber kleineren Maximum bei — 2,45 V der Reduktion des Magnesium-Ions über das Zwischenprodukt MgH zu. — Das Leitsalz muß auf das sorgfältigste in Alkohol-Äther umkristallisiert werden, da andernfalls bereits in der reinen Grundlösung Maxima auftreten. K. Cruse.

Die spektralphotometrische Bestimmung von Magnesium mit Thiazolgelb-Farbstoffen wird durch eine Reihe von Kationen und organischen Verbindungen gestört, die zu einem Teil die gleiche Färbung liefern wie Magnesium, zum anderen Teil die Farbtiefe des Magnesiumhydroxydfarblackes beeinflussen. Diese hängt auch von der Zeit ab. Der Farblack flockt bei Konzentrationen oberhalb 3 µg Mg/ml aus. Zur Umgehung dieser Störung sind zahlreiche Vorschriften ausgearbeitet worden. J. A. Mitchell[2] hat einige von diesen Methoden überprüft und sehr unzuverlässige Ergebnisse erhalten. Er bestätigte, daß die Farbintensität des Farblackes schon nach wenigen Minuten beträchtlich kleiner ist als in frischer Lösung. Sie kann jedoch durch Glycerin und durch 1,25 n-Natronlauge weitgehend stabilisiert werden, aber nicht mit Hydroxylamin. Andererseits wird der zur Messung geeignete Bereich der Mg-Konzentration mit wachsender NaOH-Stärke kleiner. Die Ausflockung des Farblackes kann durch Schutzkolloide verhindert werden. Am besten wirkt Stärke, die in 0,2%iger Lösung das kolloide Hydroxyd bis zu Konzentrationen von 110—120 µg Mg/ml stabilisiert. Andere Schutzkolloide, wie Agar und Gummi arabicum, kommen wegen ihres Magnesiumgehaltes nicht in Betracht. Alkohole (Polyvinylalkohol, Äthanol) stören, deshalb wird der Farbstoff in wäßriger Lösung benutzt. Der Autor hat eine Reihe verschiedener Thiazolgelb-Farbstoffe untersucht, z. B. Titangelb, Thiazolgelb, Chlorazolgelb. Die Empfindlichkeit ihrer Reaktionen ist deutlich verschieden. Die Ausfällung störender Kationen führt meist zu Magnesiumverlusten. Der Verf. zieht es deshalb vor, zunächst das Magnesium

[1] Gazz. chim. ital. **84**, 715—722 (1954). Univ. Cagliari (Italien).

[2] Analyst (London) **79**, 280—285 (1954). Rukuhia Soil Res. Stat., Hamilton (Neuseeland).

zu fällen und aus der Lösung des Niederschlags photometrisch zu bestimmen. — *Arbeitsvorschrift.* In einem Zentrifugenglas wird die 15—120 μg Mg enthaltende Lösung mit 0,1 n Ammoniak auf p_H 4—6 gebracht, auf 2 ml verdünnt und mit 1 ml 5%iger Ammoniumchloridlösung versetzt. Nach Zugabe von 1 ml einer 1%igen Ammoniumoxalatlösung läßt man 10 min stehen und zentrifugiert dann. Vom Filtrat pipettiert man 3 ml in ein zweites Zentrifugenglas, versetzt mit 2 ml einer Lösung, die 5 g Natriumcitratdihydrat und 25 g Ammoniumdihydrogenphosphat je Liter enthält, und mit 2 ml konzentrierter Ammoniaklösung und läßt über Nacht stehen. Danach zentrifugiert man, saugt das klare Filtrat möglichst vollständig ab, löst den Rückstand in 1 ml 6%iger Essigsäure und gibt dazu 8 ml Reagenslösung (50 ml Glycerin, 50 ml 2,5%ige Stärkelösung und 15 ml 0,1%ige Thiazolgelblösung in 500 ml). Man mischt und mißt die Extinktion nach 1 min bei 520 mμ. Die Mg-Konzentration entnimmt man einer Eichkurve. Das Verfahren wurde bei der *Analyse von Pflanzenaschen und Pflanzenextrakten* geprüft. Die Übereinstimmung mit gravimetrischen und spektrochemischen Werten ist befriedigend. Der mittlere Fehler beträgt etwa $\pm$ 2—3%, der maximale Fehler $\pm$ 7%. Ein 25facher Überschuß von Ca und 10fache Überschüsse von Al, Cu, Co, Ni, Zn und Fe^{III} verursachen keine merklichen Fehler. H. Specker.

P. Schachtschabel und H. Isermeyer[1] haben die *colorimetrische Magnesiumbestimmung mit Titangelb* nachgeprüft. Sie geben als günstigste Wellenlänge zur Extinktionsmessung 540—545 mμ an, verwenden als Schutzkolloid *Polyvinylalkohol* nach den Angaben von O. Glemser und W. Dautzenberg[2] und setzen noch *Glycerin* zu. Das Lambert-Beersche Gesetz hat für die kolloide Magnesiumhydroxyd-Titangelb-Adsorptionsverbindung keine Gültigkeit, deshalb muß für jede Schichtdicke aber auch für jede zugesetzte Titangelbmenge eine neue Eichkurve bestimmt werden. Als Vergleichslösung verwendet man nicht Wasser, sondern eine gleichbehandelte magnesiumfreie Blindlösung. Auf Magnesiumfreiheit aller verwendeten Gläser und Filter sowie auf deren Nichtbindevermögen für Magnesium muß schärfstens geachtet werden. Bei alten Titangelblösungen erhält man nach 4 Monaten Extinktionsabnahmen bis zu 30%, kann aber trotzdem colorimetrieren, wenn man die Eichkurve mit der gleichen alten Titangelblösung herstellt. Zur Steigerung der Empfindlichkeit setzt man 5 mg Ca/50 ml zu[3]. 0,02 bis 0,3 mg Mg lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% bestimmen. — *Ausführung.* In einem 50 ml-Meßkolben mischt man 20 ml der bis zu 0,15 mg Magnesium enthaltenden Untersuchungslösung mit 10 ml 0,025 n Calciumchloridlösung, fügt 5 ml einer Lösung zu, die 2%ig an Polyvinylalkohol und 10%ig an Glycerin ist, versetzt mit 5 ml 0,05%iger Titangelblösung (bei Magnesiummengen bis zu 0,5 mg mit 10 ml), gibt 5 ml 2 n Natronlauge zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und colorimetriert nach 30—90 min in 10 mm Küvetten. Bei Verwendung des Zeiß Elko werden die Filter S 53 oder besser S 55 benutzt, bei Spektralphotometern 545 mμ und bei Quecksilberlampen die Linie 546 mμ. K. Brodersen.

Zur direkten volumetrischen Bestimmung von Magnesium in Calciummineralien versetzen R. F. Muraca und M. T. Reitz[4] die Lösung bei Gegenwart von Mannit mit Natronlauge, wobei nur $Mg(OH)_2$ ausfällt, während $Ca(OH)_2$ komplex gelöst

[1] Z. Pflanzenernähr **67**, 1—8 (1954). Inst. f. Bodenkunde, T. H. Hannover.

[2] Diese Z. **136**, 254 (1952).

[3] Pieters, H. A. J., W. J. Hanssen u. J. J. Geurts: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 241 (1948). — Young, H. Y., u. R. F. Gill: Analyt. Chemistry **23**, 751 (1951); vgl. diese Z. **132**, 40 (1951); **136**, 399 (1952).

[4] Chemist-Analyst **43**, 73—74 (1954). Univ. Bethlehem, Pa. (USA).

bleibt. Das Magnesium wird dann nach dem Auflösen mit Komplexon titriert. — *Ausführung.* 0,2000 g der Probe werden im Platintiegel mit 5 ml Flußsäure und 0,2 ml Schwefelsäure versetzt, vorsichtig abgeraucht und anschließend 5 min auf Rotglut erhitzt. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen mit 0,5 bis 0,75 g $K_2S_2O_7$ geschmolzen und mit 100 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure im Becherglas herausgelöst. Zu dieser Lösung gibt man bei Zimmertemperatur 20 g Mannit, neutralisiert mit carbonatfreier 5 m Kalilauge gegen Methylrot und fügt noch 5 ml Überschuß hinzu. Der Niederschlag wird filtriert, mit einer Lösung von 25 g Mannit und 10 ml 5 m Kalilauge in 500 ml Wasser gewaschen und mit 100 ml Wasser, welches 5 ml Salzsäure enthält, gelöst. Nach Zugabe von 7 –8 g Mannit werden Fällung und Filtration wiederholt. Man löst dann den Niederschlag in einer Mischung aus 15 ml konz. Ammoniak, 3 g NH_4Cl und 25 ml Wasser, verdünnt auf 150 ml und titriert mit 0,01 m Komplexonlösung gegen Eriochromschwarz T (0,1 g in 50 ml Alkohol)bis zum Umschlag nach Blau. — 1 ml der Komplexonlösung, mit 3,722 g Dinatriumäthylendiamintetraacetatdihydrat im Liter, entspricht 0,2432 mg Magnesium. G. Denk.

Calcium. *Bei der flammenphotometrischen Bestimmung des Calciums* unter Anwendung eines Se-Photoelements fand D. N. Ivanov[1], daß die Interferenzlichtfilter das Na-Licht ungenügend abhalten, so daß in Gegenwart von Na, die Ca-Mengen höher ausfallen, und zwar bes. auffallend, wenn 2—4 g/Liter Na in der Prüflösung enthalten ist; durch Zusatz der angenähert gleichen Menge Na zu den Vergleichslösungen läßt sich dieser Fehlbetrag kompensieren. Gemessen wurden die Ca-Banden 5500 u. 6150 Å (Filter für 6200 Å): das Se-Photoelement reagierte empfindlicher bei der Bande 6200 Å. Lösungen gleicher Ca-Konzentration von $CaCl_2$ und $CaSO_4$ wiesen die gleiche Strahlungsintensität auf, indessen strahlten Lösungen von $CaHPO_4$ bei gleicher Konzentration bedeutend schwächer. Zusatz von NaCl zu $CaCl_2$ senkte die Strahlung nicht merklich, im Gegensatz zu Na_2SO_4 (aber auch NaCl zu $CaSO_4$), in dessen Gegenwart bedeutend weniger Ca gefunden wurde: das Ion SO_4^{2-} senkt demgemäß die gefundene Ca-Menge. Noch weit stärker wird die Ca-Strahlung durch anwesendes Al^{3+}, bes. in Verbindung mit SO_4^{2-} gesenkt. Daher können zuverlässige Ergebnisse nur durch entsprechend zusammengesetzte Vergleichslösungen erhalten werden. $Mg + SO_4$ senkt die Ca-Strahlung gleichfalls erheblich. Stark mineralisierte Grundwässer sind zweckmäßig zu verdünnen. Die besten Ergebnisse liefern Wässer mit 5 mg Ca/Liter. Höhere Konzentrationen: HNO_3 senkt, CH_3COOH steigert die Ca-Strahlung, HCl wirkt unbestimmt.
A. von Wilpert.

Zur schnellen Bestimmung des Calciums für die *Betriebskontrolle bei der Darstellung von Phosphorsäure* auf nassem Wege empfehlen J. A. Brabson und W. D. Wilhide[2] die *flammenphotometrische Analyse.* Die Methode nimmt nur etwa $^1/_3$ der Zeit in Anspruch wie die chemische Analyse. — *Ausführung.* 100 ml der Probe werden mit 50 ml Salzsäure bis zur klaren Lösung erwärmt und im Meßkolben zu 1 Liter aufgefüllt. 10 ml davon verdünnt man auf 150 ml und gibt 1 g eines Kationenaustauschers, z. B. Amberlite J R-120 (H), hinzu und schüttelt 15 min. Dann wird filtriert und 10mal mit Wasser gewaschen. Der getrocknete Rückstand wird zur Zerstörung der organischen Substanz im Platintiegel mit 2,5 g Ammoniumnitrat erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man zum Rückstand 5 ml 72%ige Perchlorsäure, dampft zur Trockne ein, fügt 5 Tropfen konz. Salzsäure und 30 ml Wasser dazu und erwärmt bis alles gelöst ist. Dann versetzt man mit 10 ml einer Strontiumchloridlösung mit 30,45 g $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ im Liter als

[1] Ž. anal. Chim. **9**, 344—353 (1954) [Russisch]. Akad. der Wiss. Moskau.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1060—1061 (1954). Tennessee Valley Authority, Wilson Dam, Ala. (USA).

innerem Standard und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Diese Lösung wird photometriert (3 mal ablesen!) und mit Proben bekannten Gehalts verglichen. Verff. verwendeten das Flammenphotometer Perkin-Elmer, Modell 52 C, mit Acetylenbrenner. G. Denk.

Zur vorstehenden Bestimmung von Calcium nach J. A. Brabson und W. D. Wilhide[1] bemerken die gleichen Verff.[2], daß zwar wenig Eisen die Calciumbestimmung nicht stört, Mengen von 50 mg Fe_2O_3 100 ml aber Fehler ergeben, die 1 mg CaO entsprechen. Das gilt für *Untersuchungen an biologischem Material*, wurde aber auch bei *Calciumbestimmungen in Magnesit* gefunden. H. Kurtenacker.

Der Einfluß von Phosphat auf die flammenphotometrische Bestimmung des Calciums wird von L. Leyton[3] mit einem an anderer Stelle[4] beschriebenen Flammenphotometer untersucht. Verf. findet, daß in einer Acetylen-Preßluftflamme die Ca-Emission bei 616 mμ mit steigendem Phosphatgehalt der Lösung bis zu einem Konzentrationsverhältnis von Ca:P — 2:1 abnimmt, daß jedoch bei weiterer Erhöhung der Phosphatkonzentration konstante Depressionswerte erhalten werden. Diese Erscheinung wird auf die Bildung von Tricalciumphosphat zurückgeführt. Zur Umgehung bzw. Beseitigung des Störeinflusses werden folgende Methoden vorgeschlagen: Ca-Lösungen mit bekannten Phosphatgehalten werden in ihren Emissionseigenschaften als Gemische von Calciumchlorid und Tricalciumphosphat aufgefaßt. Die Lösungen werden in bekannter Weise gemessen und der Galvanometerausschlag (SKT) notiert. Aus dem bekannten, oder vorher zu bestimmenden Phosphatgehalt werden nach Umrechnung auf Tricalciumphosphat die diesem Gehalt entsprechenden SKT-Werte einer mit Tricalciumphosphat aufgestellten Eichkurve entnommen und von der gemessenen Gesamtemission in SKT abgezogen. Diese Differenz ergibt die auf Calciumchlorid zurückzuführende Emission der Lösung in SKT. Der entsprechende Ca-Wert wird einer mit Calciumchlorid aufgestellten Eichkurve entnommen. Der Ca-Gehalt der Lösung ergibt sich dann durch Addition der beiden getrennt ermittelten Werte. Die Genauigkeit dieses Verfahrens beträgt $\pm 5\%$ des durch Oxalattitration bestimmten Ca-Gehaltes. — Als praktischer erweist sich eine vollständige Umsetzung des in Lösung vorhandenen Calciums zu Tricalciumphosphat durch Zusatz eines Überschusses von Kaliumdihydrogenphosphat. Der anschließenden Messung wird dann eine Tricalciumphosphateichkurve zugrunde gelegt. — Bei Verwendung einer Leuchtgasflamme sind die beschriebenen Verfahren ungeeignet, da in diesem Falle die Emission des Tricalciumphosphates zu schwach ist. Es wird deshalb eine Abtrennung des Calciums vom Phosphat durch einen Kationenaustauscher (Zeocarb 215) und anschließend die flammenphotometrische Bestimmung des Calciums im Eluat empfohlen. H. Zettler.

Kleine Mengen Calcium in der Tonerde können nach L. Erdey und L. Jankovits[5] mit *Pikrolonsäure* photometrisch bestimmt werden. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen, überführen die Verff. den Calciumpikrolonatniederschlag oder die überschüssige Pikrolonsäure in einen Farbstoff vom Typ Pyrazolblau und extrahieren diesen mit Chloroform. Die Extinktion der Chloroformextrakte folgt bei 570 mμ (Filter S 57) dem Beerschen Gesetz und bleibt innerhalb von 9 Tagen

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1060 (1954); vgl. das vorstehende Referat.
[2] Brabson, J. A., u. W. D. Wilhide: Analyt. Chemistry **26**, 1663 (1954).
[3] Analyst (London) **79**, 497—500 (1954). Univ. Oxford (England).
[4] Leyton, L.: Analyst (London) **76**, 723 (1951); vgl. diese Z. **137**, 364 (1952/53).
[5] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 235—244 (1954). Techn. Univ. Budapest.

praktisch konstant. — *Ausführung. A. Mittelbares Verfahren.* Die neutrale Calciumsalzlösung wird unter Rühren tropfenweise mit genau 3 ml 0,01 n Pikrolonsäurelösung versetzt. Nach 24 Std wird der Niederschlag abzentrifugiert und mit 1 ml kaltem Wasser gewaschen. Waschwasser und Filtrat werden mit 0,25 ml 2 n Schwefelsäure und 2 ml 10%iger Kaliumperoxydisulfatlösung vermischt und 10 min lang in einem heißen Wasserbad erwärmt. Die in Wasser unlöslichen dunkelblauen Farbstoffflocken werden bei Raumtemperatur mit 10 ml Chloroform extrahiert. Die Farbstofflösung wird auf genau 10 ml aufgefüllt und nach 30 min im PULFRICH-Photometer unter Anwendung des Filters S 57 gegen reines Chloroform photometriert. — *B. Unmittelbares Verfahren.* Der nach A. abgeschiedene Calciumpikrolonatniederschlag wird zweimal mit je 1 ml Wasser, das an Calciumpikrolonat gesättigt ist, gewaschen und in einem Gemisch von 0,25 ml 2 n Salzsäure mit 5 ml heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird wie unter A. weiterbehandelt. Durch Verringern der zum Ausschütteln verwendeten Chloroformmenge kann auch bei sehr geringen Calciummengen eine große Lichtabsorption erhalten werden. In 1 ml Chloroformlösung lassen sich 12 μg Calcium bestimmen, in kleineren Lösungvolumen 1–2 μg Calcium. Die Methode der Verff. ist drei- bis viermal empfindlicher als die unmittelbare Pikrolonsäuremethode nach H. MACKERETH[1].

L. ERDEY und L. JANKOVITS[2] prüften mehrere bekannte *Calciumbestimmungsmethoden* auf ihre Anwendbarkeit zur Ermittelung der *Calciumverunreinigungen (10 $^{-2}$%) der Tonerde.* Als schnellste und zugleich genaueste Methode bezeichnen sie die *colorimetrische Bestimmung mit Chloranilsäure.* Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens läßt sich durch Verwendung der *Bromanilsäure* (3,6-dibrom-2,5-dioxy-p-benzochinon) steigern. Die Extinktion wäßriger Dinatriumbromanilatlösungen hat bei 530 mμ ein Maximum, folgt dem LAMBERT-BEERschen Gesetz und ist kaum temperaturabhängig. Sie ist im p_H-Bereich von 4,2–12 konstant. Im Laufe von Monaten zersetzt sich die Lösung langsam. Bromanilsäure fällt 0,2 mg Calcium aus 50 ml neutraler Lösung quantitativ in 2 Std, 1 mg Calcium in 3 Std. Außer Calcium geben Lösungen folgender Kationen (in 2 n Konzentration) Bromanilsäure-Fällungen: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+},Hg^{2+}. Nicht gefällt werden die Lösungen von Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, $HgCl_2$, Al^{3+}. Beim Ca/Mg-Verhältnis 1:1 entsteht kein merklicher Fehler bei der Calciumbestimmung. Weicht das Verhältnis davon ab, so kann der Fehler bis 5% betragen. — *Arbeitsvorschrift.* 30 ml neutrale Lösung, die 0,1—2 mg Calcium enthalten sollen, werden in einem Meßkolben mit genau 10 ml einer 0,3%igen Lösung von bromanilsaurem Natrium vermischt. Den verschlossenen Kolben läßt man unter gelegentlichem Schütteln 3 Std stehen. Danach ergänzt man das Volumen auf 50 ml, filtriert und photometriert im Filtrat den Überschuß an Natriumbromanilat bei 530 mμ gegen Wasser. — Bromanilsäure wird in wäßriger Lösung durch Brom in Tribromtetraketohexamethylen übergeführt. Da die Reaktion nicht quantitativ verläuft, wird von einer maßanalytischen Anwendung abgesehen. Der Calciumbromanilatniederschlag enthält nach dem Trocknen im Luftstrom bei Raumtemperatur 2 Mol. Kristallwasser und eignet sich zu einer gravimetrischen Calciumbestimmung. Bei 105° C gibt es kein definiertes Hydrat. H. SPECKER.

Zur Bestimmung von Barium kann nach A. H. A. HEYN und E. SCHUPAK[3] die Fällung aus homogener Lösung durch die bei der Hydrolyse von Peroxydisulfat gebildeten Sulfat-Ionen dienen. Man bindet das Barium zunächst

[1] Analyst (London) **72**, 482 (1951); vgl. diese Z. **136**, 382 (1952).
[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 245—258 (1954). Techn. Univ. Budapest.
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1243—1244 (1954). Boston Univ., Boston 15, Mass.

mit Äthylendiamintetraacetat (Komplexon III) in schwach ammoniakalischer Lösung komplex. Die beim Zerfall des Peroxydisulfats entstehenden H^+-Ionen machen die Lösung sauer, so daß sich $BaSO_4$ abscheiden kann. Bei den unten angegebenen Bedingungen besteht der ausfallende $BaSO_4$-Niederschlag aus regelmäßigen wohlausgebildeten Kriställchen, die leicht zu filtrieren und auszuwaschen sind. In Gegenwart von Nitrat, Bromat, Calcium, Strontium, Eisen, erhält man bessere Resultate als bei der üblichen Fällung, aber teilweise nicht so gute Werte, wie bei den Fällungen aus homogener Lösung nach P. J. Elving und R. E. van Atta[1] oder W. F. Wagner und J. A. Wuellner[2]. — *Ausführung.* Man versetzt 100 ml der bis zu 200 mg Ba enthaltenden Lösung mit 3 ml 0,5 m KomplexonIII-lösung für je 100 mg Ba, mindestens aber mit 5 ml dieser Lösung. In Gegenwart anderer Metalle, z. B. Ca, ist der Komplexonzusatz entsprechend zu vermehren (100 mg $CaCO_3$ erfordern zusätzlich 2 ml Komplexonlösung). Man verdünnt auf 190 ml, bringt mit Ammoniak auf p_H 10—11 (Indicatorpapier), setzt 5,0 g Ammoniumperoxydisulfat zu und erwärmt, nachdem das Salz größtenteils gelöst ist, auf etwa 60° C. Man hält 30 min bei dieser Temperatur und prüft dann den p_H-Wert der klaren, über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit. Wenn der p_H-Wert noch über 4—5 ist, kühlt man, gibt noch 3 g $(NH_4)_2S_2O_8$ zu und setzt das Erwärmen fort. Nach 1—3 Std filtriert man die meist gelb gewordene Lösung durch einen gewogenen Filtertiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht bei 900° C und wägt.

H. Kurtenacker.

Zink. *Zur coulometrischen automatischen Titration von Zink* mit durch elektrolytische Reduktion erzeugtem Cyanoferrat(II) geben J. J. Lingane und A. M. Hartley[3] folgende Arbeitsvorschrift an: Die Probe von 0,3—30 mg Zink (in Lösung) wird in etwa 80 ml frisch hergestellter 0,2 m Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung als Grundlösung aufgenommen und mit Salzsäure oder Schwefelsäure auf p_H 2 eingestellt. In dem von J. J. Lingane[4] angegebenen Titrator wird dann mit Stromstärken zwischen 3 und 94 mA Cyanoferrat(III) reduziert. Die Platinanode befindet sich hierbei durch eine Glasfritte getrennt in 1 m Natriumsulfatlösung. An der Hilfskette Platin- gegen Kalomelelektrode wird dabei entweder der Spannungsverlauf mit der Zeit abgelesen oder (zur automatischen Titration) die für den Äquivalenzpunkt charakteristische Spannung eingestellt, die dann für den Abbruch der Titration automatisch sorgt.

Die Fällung des Zinks ist stark vom p_H-Wert der Lösung abhängig. Die Optimalbedingungen hängen außerdem von der verwendeten Stromstärke (im angegebenen Bereich ist die Stromausbeute 100%ig), von der anwesenden Zinkmenge und von der Geometrie der Zelle ab, die daher konstant zu halten sind. Exakte Ergebnisse werden erhalten, wenn eine Blindtitration vorgelagert wird und störende Verunreinigungen der Eisen(III)-cyanidlösung dadurch eliminiert werden. Wird bei beiden Titrationen auf den gleichen Endwert der Spannungsanzeige titriert, so braucht dieser nicht mit dem des Äquivalenzpunkts identisch zu sein. Die Genauigkeit der Titration ist $\pm 1\%$.

K. Cruse.

Nach A. Bryson und S. Lenzer-Lowy[5] kann *Zink von anderen Elementen durch Zugabe von aktivem Kupfer* zu einer Lösung, die Cyanid und Tartrat enthält, *getrennt werden.* Blei, Wismut, Zinn, Cadmium, Silber und Quecksilber werden

[1] Analyt. Chemistry **22**, 1375 (1950); vgl. diese Z. **134**, 216 (1951/52).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1031 (1952); vgl. diese Z. **139**, 45 (1953).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 475—481 (1954). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 622, 1021 (1954); vgl. diese Z. **145**, 278 (1955).

[5] Analyst (London) **79**, 636—640 (1954). N. S. W. Univ. Technol., Sydney.

dabei als Metalle niedergeschlagen. Aus dem Filtrat wird Zink mit Natriumsulfid gefällt, Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen und Aluminium bleiben als Cyanid- bzw. Tartratkomplexe in Lösung. Das Zinksulfid wird in Säuren gelöst und Zink maßanalytisch oder gravimetrisch bestimmt. Mangan muß vor der Zugabe des Kupfers entfernt werden, Antimon stört die Abtrennung. Das Verfahren eignet sich für die *Analyse von Erzen und Legierungen.* — *Ausführung.* Die Einwaage mit höchstens 200 mg Zink, wird in 10 ml Königswasser gelöst. Nach dem Abkühlen gibt man 2 ml konz. Schwefelsäure dazu, erhitzt bis Nebel von SO_3 entweichen, spült nach dem Erkalten die Wände des Erlenmeyers mit 5—10 ml Wasser ab, gibt 5 g Natriumkaliumtartrat hinzu und kocht einige Minuten. Man neutralisiert mit festem Na_2CO_3 und fügt soviel 10%ige Kaliumcyanidlösung zu, daß darin etwa die 10fache Menge KCN enthalten ist, als das Gewicht der gelösten Metalle beträgt. Die Lösung, die nun das Volumen 70—80 ml besitzen soll, wird erhitzt und mit frisch bereitetem Kupferpulver[1] in kleinen Portionen, unter jedesmaligem Aufkochen, versetzt. Die Ausfällung nimmt 15—30 min in Anspruch; sie ist beendet, wenn das zugegebene Kupfer nach dem Kochen rot bleibt. Man filtriert, wäscht mit Wasser, gibt zum Filtrat 20 ml 5 n Natronlauge, verdünnt auf etwa 200 ml, erhitzt zum Sieden und versetzt mit 25 ml einer 10%igen Natriumsulfidlösung. Nach einigen Stunden wird filtriert und mit 2%iger Natriumchloridlösung gewaschen. Bleimengen von mehr als 50 mg werden am besten nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure abgetrennt. — Um Mangan zu entfernen, versetzt man die Lösung nach der Zugabe von KCN mit etwas Perhydrol, erwärmt, filtriert und gibt erst jetzt Na-K-tartrat hinzu. G. Denk.

Eine Untersuchung über die Abtrennung des Zinks von anderen Elementen durch Anionenaustausch führten Ch. C. Miller und J. A. Hunter[2] aus. An einer 15 cm langen Säule aus 3 g des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA-400 in Chloridform wird Zink aus 2 n salzsaurer Lösung quantitativ adsorbiert, während sich Al, Mg, Cu, Co, Ni, Mn^{II}, Cr^{III}, Fe^{III}, Th, Zr, Ti^{IV}, U^{VI}, Be und Ca praktisch vollständig im Eluat befinden[3]. Mit dem Zink bleiben Cd, Sn^{IV}, Sb^{III}, Bi sowie etwas Pb und Indium im Austauscher. Mit Wasser und 0,25 n Salpetersäure werden eluiert: Zn, Cd, In, 20% des Zinns, wenig Sb, Bi und Pb. In der Lösung kann das Zink dann mit Oxin bestimmt werden, wenn die Probe frei von Cd und In ist. 0,5 mg Zn lassen sich so noch neben 100 mg Al oder Mg bestimmen. — *Ausführung.* In eine Glasröhre (16 cm Länge, 6—7 mm ∅), die oben eine Erweiterung (7 cm Länge, 18 mm ∅) und unten eine Verengung (3 cm Länge, 3 mm ∅) besitzt, füllt man über Nacht in 2 n Salzsäure gequollenen Austauscher (50—100 mesh), wäscht mit 20 ml 2 n Salzsäure (3—4 ml/cm²/min), dann mit 50 ml 0,25 n Salpetersäure und 50 ml 2 n Salzsäure und bringt nun 5 ml der 2 n salzsauren Untersuchungslösung auf, die bis zu 50 mg Zn und nicht mehr als 100 mg metallische Elemente enthält. Man wäscht mit insgesamt 50 ml 2 n Salzsäure nach und eluiert hierauf das Zink mit 20 ml Wasser, gefolgt von 40 ml 0,25 n Salpetersäure. Die Bestimmung des Zinks im Eluat erfolgt durch Fällung mit Oxin aus saurer oder aus alkalischer tartrathaltiger Lösung. Die erste Methode setzt Abwesenheit von Bi, begrenzte Menge Fe und einen Höchstgehalt von 2% Sn oder Bi voraus. Für 50 mg Zn wird eine Korrektur von + 0,3 mg angebracht. Die Fällung aus alkalischer Lösung ist allgemeiner anwendbar, aber umständlicher. — *Zinkoxinatfällung aus saurer Lösung.* Zu 60 ml der etwa 0,25 n salzsauren, 20—50 mg Zink enthaltenden Lösung gibt

[1] Bryson, A., and S. Lenzer-Lowy: Analyst (London) **78**, 299 (1953); vgl. diese Z. **142**, 379 (1954).

[2] Analyst (London) **79**, 483—492 (1954). Univ. Edinburgh (Schottland).

[3] Vgl. G. E. Moore und K. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5792 (1950); **74**, 843 (1952); **75**, 1460 (1953); vgl. diese Z. **145**, 34 (1955).

man 6 n Ammoniak bis zur neutralen Reaktion gegenüber Methylrot, fügt 0,1 ml Eisessig und 6 ml 30%ige Ammoniumacetatlösung zu, erhitzt auf 60° C, fügt tropfenweise (1 ml im Überschuß) eine 2%ige Oxinlösung in 0,8 n Essigsäure zu, kocht 3 min lang, kühlt 30 min unter fließendem Wasser, filtriert durch einen Glasfiltertiegel G 4, wäscht mit 50 ml heißem Wasser, trocknet bei 160° C und wägt. Bei 5 mg Zink verwendet man kleine Tiegel, bei 2 mg Zink reduziert man alle Volumina auf die Hälfte und verwendet eine Halbmikrowaage. — *Zinkoxinatfällung aus alkalischer, tartrathaltiger Lösung.* Zu 60 ml 0,25 n salzsaurer, 5—50 mg Zink enthaltender Lösung gibt man 1 g Weinsäure, 0,05 ml 0,002%ige o-Kresolphthaleinlösung und 5 ml 2 n Natronlauge mehr, als zum Erreichen der Rotfärbung des Indicators notwendig ist. Zur kalten Lösung fügt man 3—5 mg Natrium-Tauroglykokollat als Netzmittel und fällt nun mit 2%iger Oxinlösung in 0,75%iger Natronlauge, die mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen je Sekunde zugegeben wird. Nach der Zugabe von 0,5 ml im Überschuß (bei Zinkmengen von weniger als 10 mg 2,5 ml im Überschuß) hält man die Lösung 30 min lang bei 70—80° C, filtriert die Lösung durch einen nichtgewogenen Glasfiltertiegel und verfährt wie oben weiter. Zum Schluß löst man die Fällung in einem Gemisch aus 1 Volumteil konz. Salzsäure und 2 Volumteilen Äthanol, trocknet und wägt den leeren Tiegel zurück. K. Brodersen.

Cadmium. N. Evcim und L. A. Reber[1] beschreiben ein *fluorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Cadmium mit Hilfe von 2-(o-Oxyphenyl)-benzoxazol* unter Zugrundelegung des von Walter und Freiser[2] beschriebenen gravimetrischen und volumetrischen Verfahrens. Eine wäßrige Lösung der Probe (25—50 ml) mit etwa 0,1—2 mg Cadmium wird von störenden Kationen befreit. Hierauf gibt man ein gleiches Volumen 95%igen Alkohols hinzu und erwärmt auf 60° C. Dann fällt man mit einen kleinen Überschuß der 0,1%igen, alkoholischen Reagenslösung (4 ml $\cong$ 1 mg Cd) und stellt mit Ammoniak auf p_H 11 ein. Nach 15 min Digestion wird durch einen Sintertiegel filtriert, den Niederschlag wäscht man mit eine Spur NH_3 enthaltendem Alkohol und löst ihn dann in Eisessig zu einem Volumen von 50 ml. Man mißt im Klett-Photometer 2070 mit UV-Primärfilter und komplementärem, scharf das kurzwellige Spektralgebiet abschneidendem Gelbfilter die Intensität der Fluorescenz. Der mittlere Fehler beträgt $\pm$ 0,02 mg auf zu bestimmende Mengen von 0,1—2 mg. J. Eisenbrand.

Zur Bestimmung von Quecksilber eignet sich nach I. Ubaldini und F. Capizzi Maitan[3] das von G. Spacu und M. Kuráš[4] angegebene Fällungsverfahren mit *2-Mercaptobenzothiazol.* Die Verff. führen die Fällung in der alkalischen Jodomercuratlösung aus. Der Niederschlag entspricht der Formel $Hg(C_6H_4 \cdot SN \cdot CS)_2$ und enthält 37,63% Hg. — *Ausführung.* Man macht die zu prüfende Lösung mit Kalilauge alkalisch und versetzt mit soviel Kaliumjodid, bis das gebildete Quecksilberoxyd sich völlig gelöst hat. Zur kochenden Lösung fügt man die Reagenslösung (5%ig in 3%iger Kalilauge), läßt den Niederschlag auf dem Wasserbade absetzen, filtriert dann durch einen Filtertiegel, wäscht einige Male mit warmem Wasser nach, trocknet bei 105° C und wägt. Die Quecksilbersalzlösung soll nicht mehr als 0,1

[1] Analyt. Chemistry **26**, 936—937 (1954). College Pharm. Sci., Philadelphia, Pa.

[2] Freiser, H.: Analyst (London) **77**, 830 (1952); vgl. diese Z. **143**, 363 (1934). — Walter, J. L., and H. Freiser: Analyt. Chemistry **24**, 984, 1985 (1952); vgl. diese Z. **138**, 438 (1953); **142**, 300 (1954).

[3] Ann. Chimica **44**, 530—532 (1954). Polytechnik u. Lab. d. Soc. Montecatini, Mailand.

[4] Diese Z. **102**, 24 (1935); **104**, 88 (1936).

bis 0,15 g Quecksilber in 250—300 ml entsprechen. Die Resultate sind bei Anwendung von 0,005—0,1 g Hg auf wenige Zehntel mg genau. H. Freytag.

Bor. *Eine Farbreaktion auf Borat* in Lösung gibt C. M. P. Wirth[1] an. Die Reaktion beruht auf der Umsetzung von Polyvinylalkoholborat mit Jod in saurer Lösung[2]. Man versetzt die Untersuchungslösung mit 5 Tropfen Salz- oder Schwefelsäure, gibt 1 ml einer verdünnten wäßrigen Polyvinylalkohollösung zu, mischt und versetzt mit 1—2 Tropfen 0,1 n Jodlösung. Etwa 6 mg H_3BO_3 in 5 ml lassen sich dann an einer Blaufärbung der Lösung erkennen. Bei geringeren Bormengen erscheint die Lösung rot oder rotviolett. Setzt man die Reagentien in umgekehrter Reihenfolge zu, dann erhält man eine Grünfärbung. Der Nachweis wird durch Chlorbutanol, Dextrin, Glucose und Zinksulfat nicht gestört und läßt sich deshalb zum Bornachweis in *borsäurehaltigen Augentropfen* verwenden. K. Brodersen.

Zur colorimetrischen Bestimmung sehr kleiner Bormengen empfehlen R. Fernández-Cellini und F. Alvarez-Gonzáles[3] das Verfahren von D. Dickinson[4], das auf der Messung der Farbintensität des Borkomplexes mit Alizarinsulfonat beruht. Reagens (40 mg Natriumalizarinsulfonat in 1 l 98%iger Schwefelsäure) und Boralizarinkomplex (10 μg B in 10 ml Reagens) besitzen im Bereich 330 bis 700 mμ ähnlich verlaufende Absorptionskurven (Maximum bei etwa 490 mμ). Die größten Unterschiede in den Extinktionswerten sind bei 345, 480 und 560 mμ vorhanden. Diese Wellenlängen sind also zur Borbestimmung geeignet. Das Beersche Gesetz ist angenähert erfüllt. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt $1 \cdot 10^{-8}$ g/ml (bei 560 mμ), in Mineralien u. dgl. können noch Gehalte von 0,1 ppm (Teile je Million) erfaßt werden. Die Farbe des Komplexes erlangt erst nach etwa 20 Std ihre volle Stärke. Kleine Wasserzusätze zum Reagens vermindern die Farbintensität beträchtlich. — *Ausführung.* 0,5 g der Mineralprobe werden mit Na_2CO_3 im Platintiegel geschmolzen. Man löst die Schmelze in Schwefelsäure (1:10), filtriert, engt das Filtrat ein, macht mit $Ca(OH)_2$-Lösung alkalisch, verdampft zur Trockne und glüht, um etwaige organische Verunreinigungen zu zerstören. Dann destilliert man mit 10 ml Phosphorsäure (D 1,70) und 25 ml Methanol in eine mit gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung beschickte Vorlage. Man verdampft dann den Inhalt der Vorlage zur Trockne, extrahiert mit 10 ml Reagenslösung und liest nach 24 Std bei einer der angegebenen Wellenlängen im Spektrophotometer gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit ab. 98—102% (Mittel 99,4%) des vorhandenen Bors wurden wiedergefunden. Irmgard Schweitzer.

Die Methode der colorimetrischen Mikrobestimmung des Bors mit Chromotrop 2 B kann nach G. Martin[5] dadurch verbessert werden, daß man die Reaktion in Gegenwart von Essigsäureanhydrid ausführt. Die Reaktion wird gestört durch GeO_3^{2-}, NO_3^-, VO_3^- (und andere oxydierende Anionen), PO_4^{3-}, F^-, Fe^{3+} und Al^{3+}, weniger durch Cu^{2+}, Ni^{2+} und Co^{2+}. GeO_3^{3-}, CrO_4^{2-} und MnO_4^- können durch Zugabe von Hydroxylamin und Hydrazin unschädlich gemacht werden, PO_4^{3-} stört dann wenig, wenn die Konzentration an Schwefelsäure in der Reagenslösung erhöht wird. Die Störungen durch Fe^{3+}, Al^{3+}, PO_4^{3-} und F^- werden bei der Untersuchung von Pflanzenaschen u. dgl. durch das Extraktionsverfahren mit 85%iger Essigsäure

[1] Chemist-Analyst **43**, 101 (1954). Admon. de Correos 51, México 18, D. F.

[2] West, C. D.: J. chem. Physics **15**, 689 (1947); **17**, 219 (1949).

[3] An. Real Soc. espaň. Física Quím., Ser. B, **50**, 59—70 (1954). Junta de Energia Nuclear, Madrid.

[4] Analyst (London) **68**, 106 (1943).

[5] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **36**, 719—729 (1954). Conservat. Nation. Arts et Métiers, Paris.

zum großen Teil ausgeschaltet. Das Verfahren dient hauptsächlich zur Borbestimmung in Pflanzen und im Boden. — *Ausführung.* Die Probe mit höchstens 4 μg Bor wird mit 85%iger Essigsäure auf 2 ml verdünnt. Man gibt tropfenweise 0,05 ml einer Lösung hinzu, die durch Auflösen von 5 g Hydroxylamin und 5 g Hydrazinhydrat mit Eisessig zu 100 ml erhalten wurde und versetzt mit 2 ml der Lösung von Chromotrop 2 B (0,025 g werden in 100 ml Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und mit Eisessig auf 200 ml verdünnt). Nach einigen Minuten gibt man 7 ml einer Mischung aus gleichen Volumteilen Essigsäureanhydrid und Eisessig hinzu und mißt nach $^1/_2$ Std die Farbintensität bei 620—630 Å. Um bei der Veraschung vegetabiler Proben Verluste an Bor zu vermeiden, setzt man MgO dazu. Aus dem Glührückstand wird das Bor mit 5—20 ml 85%iger Essigsäure extrahiert. G. Denk.

Über ein colorimetrisches Borbestimmungsverfahren mit Tetrabromchrysazin berichten J. H. Yoe und R. L. Grob[1]. Der in konz. Schwefelsäure gebildete rosafarbene Komplex enthält Bor und Reagens im Molverhältnis 1:1. Die Lösung besitzt Absorptionsmaxima bei 540 und 570 mμ. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. Die Färbung erreicht nach 1 Std ihre größte Intensität und ist dann tagelang konstant. Zn, Ti, Fe^{III}, Phosphate, Nitrate, Oxalate müssen abwesend sein. Al, Cr^{III}, Ni können bis zu 10 μg/ml, Mg, Mn bis zu 50 μg/ml, Ba, Ca, Sr, Fe^{II}, Cu, Cd, Sb^V, As^V bis zu 100 μg/ml, und Co, Na sowie K bis zu 300—500 μg/ml anwesend sein. Sind größere Mengen Störsubstanzen vorhanden, trennt man das Bor zunächst durch Destillation ab. An einer synthetischen Blutasche und an Lösungen wird die gute Reproduzierbarkeit der Analysenwerte bewiesen. Die Nachweisempfindlichkeit wird mit 1:50 Mill. angegeben. — *Ausführung.* Die borhaltige Probelösung wird in eine Destillationsapparatur aus borfreiem Glas übergeführt, mit 25 ml acetonfreiem Methylalkohol versetzt, die Vorlage mit 5 ml 0,1 n Natronlauge und 20 ml Wasser beschickt und in ein Eisbad gestellt. Die Destillation wird auf einem Wasserbad solange durchgeführt bis keine Flüssigkeit mehr überdestilliert. Das Destillat dampft man zur Trockne, fügt 1 ml Reagens (0,0556 g Tetrabromchrysazin in 100 ml konz. Schwefelsäure) zu und läßt 1 Std stehen. Dann füllt man mit konz. Schwefelsäure im 10 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt bei 540 mμ in 10 mm-Küvetten gegen einen Blindansatz. Die Eichkurve wird mit Bortestlösung (Borsäure in konz. Schwefelsäure) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Der optimale Konzentrationsbereich für die Messungen ist 2,5—8,5 μg Bor in 10 ml. H. Pohl.

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Formen von Quarz (*Quarz, Tridymit und Cristobalit*) nebeneinander in Mineralpulvern mit Hilfe der *Röntgenspektrometrie* beschreiben A. Liberti und G. Colotti[2]. In den Röntgenbeugungsspektren werden die Intensitäten mit dem Geiger-Müller-Zähler gemessen, wobei Fluorit als innerer Standard dient. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt etwa 5%. Die Arbeitsweise schließt sich an die von H. P. Klug[3] beschriebene an.

H. Freytag.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1465—1468 (1954). Univ. Charlottesville, Virginia (USA).
[2] Ann. Chimica **44**, 454—463 (1954). Univ. Rom.
[3] Analyt. Chemistry **25**, 704 (1953).